



Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik
Institut 2: Werkstoffstruktur und -eigenschaften

Ermittlung des Verformungs- und Schädigungsverhaltens von Wärmedämmschichtsystemen

Simon Heckmann

Ermittlung des Verformungs- und Schädigungsverhaltens von Wärmedämmschichtsystemen

Simon Heckmann

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 4077

ISSN 0944-2952

Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik

Institut 2: Werkstoffstruktur und -eigenschaften Jül-4077

D82 (Diss., Aachen, RWTH, 2003)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

☎ 02461/61-5220 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Abstract

Determination of the deformation behaviour and damage development in thermal barrier coating systems

By Simon Heckmann

The application of gas turbines for the generation of electricity has significantly increased over the past decades. In order to reduce emissions and to conserve fossil fuels, the thermal efficiency of stationary gas turbines should be increased. This can be achieved mainly by higher turbine inlet temperatures and by reduction of the cooling air flow. The use of thermal barrier coatings (TBCs) has great potential for increasing the thermal efficiency, while at the same time limiting metal temperatures of the blades. The exploitation of the potential of TBCs has, however, been hampered by the lack of systematic data concerning the damage development, and of the material properties that affect it.

In the present work, the damage development in a TBC system has been investigated under simulated service conditions. The system consisted of an atmospheric plasma sprayed, yttrium stabilized zirconium oxide; a bond coat (BC) layer of NiCoCrAlY (balance Ni, 21.1%Co, 17.1%Cr, 12.6%Al, 0.61%Y, 0.4%Hf) that also acts as a corrosion protection; and a substrate of the polycrystalline turbine blade alloy IN 792 CC or the single crystalline CMSX-4.

For the isothermal low cycle fatigue (LCF) testing, additional means for the heating of coated specimens were developed and for the thermomechanical fatigue (TMF) tests, completely new test techniques were necessary. The manufacture of specimens of the isolated coating and compression testing of these specimen were successfully carried out.

The results obtained show that there are significant differences in the damage development in TMF loading and in isothermal (LCF) loading. In TMF loading with maximum and minimum temperatures of 950 and 450°C, shorter fatigue lives than those in the LCF tests were measured.

Investigations of the damage in the TBC using acoustic emission and calculation of the stress in the TBC have contributed to the understanding of the damage processes. To obtain data for the analysis of the mechanical behaviour, the time-dependent deformation behaviours of both TBC and BC and the elastic modulus of the TBC were determined. Based on these data, a deformation model was derived, which interpreted the deformation under compressive stress as a change in the defect structure of the TBC.

Kurzfassung

Ermittlung des Verformungs- und Schädigungsverhaltens von Wärmedämmschichtsystemen

von Simon Heckmann

Der Einsatz von Gasturbinen in der Stromerzeugung hat in den letzten Jahrzehnten stark an Bedeutung gewonnen. Um Emissionen zu verringern und Primärenergievorräte zu schonen, muss der Wirkungsgrad heutiger stationärer Gasturbinen erhöht werden. Dies kann vor allem durch eine höhere Turbineneintrittstemperatur und die Verringerung des Kühlluftstroms erreicht werden. Ein großes Potenzial zur Erhöhung des Wirkungsgrads unter gleichzeitiger Begrenzung der Metalltemperaturen der Schaufeln hat der Einsatz von Wärmedämmschichten. Zur Nutzung der Möglichkeiten der Wärmedämmschichten in einem integrierten Design fehlen bisher systematische Kenntnisse der Schädigung und derer werkstoffspezifischer Einflussgrößen.

In der vorliegenden Arbeit wurde das Schädigungsverhalten eines Wärmedämmschichtsystems aus atmosphärisch plasmagespritztem 8% yttriumstabilisiertem Zirkonoxid mit einer NiCoCrAlY-Korrosionsschutzschicht (Rest Ni, 21,1%Co, 17,1%Cr, 12,6%Al, 0,61%Y, 0,4%Hf) als Haftvermittlerschicht auf dem einkristallinen Turbinenschaufelwerkstoff CMSX-4 und dem polykristallinen Werkstoff IN 792 CC unter betriebsnahen Belastungen untersucht. Zur Durchführung der isothermen LCF-Versuche wurden Zusatzeinrichtungen zur Beheizung der TBC-beschichteten Proben entwickelt. Gänzlich neuartige Versuchsaufbauten waren für die Durchführung der TMF-Versuche aufzubauen. Die Probenherstellung von separierten Schichten und deren Prüfung in Druckkriechversuchen wurden erfolgreich durchgeführt.

Die gewonnenen Ergebnisse zeigen signifikante Unterschiede des Schädigungsverhaltens zwischen TMF-Belastung (Thermal-Mechanical-Fatigue) und LCF-Belastung (Low-Cycle-Fatigue) an den Randtemperaturen des TMF-Belastungszyklus. Die gewählte TMF-Belastung führt zu niedrigeren Ermüdungslebensdauern im Vergleich zu den isothermen LCF-Versuchen.

Die Untersuchungen der Schädigung in der Wärmedämmschicht mit Hilfe der Schallemissionsanalyse und die Berechnungen der Spannungen in der Wärmedämmschicht tragen zum Verständnis des Schädigungsablaufs bei. Mit den Untersuchungen zum zeitabhängigen Verformungsverhalten beider Beschichtungen und der Bestimmung des Elastizitätsmoduls sind Daten für die Analyse des mechanischen Verhaltens zur Verfügung gestellt worden. Aus den erbrachten Ergebnissen ist ein Verformungsmodell entwickelt worden, das die Verformung unter Druckspannung als Veränderung der Defektstruktur der Wärmedämmschicht interpretiert.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	PROBLEMSTELLUNG.....	3
3	SCHRIFTTUMSÜBERSICHT UND -AUSWERTUNG.....	5
3.1	GRUNDLAGEN ZUM VERSTÄNDNIS DES VERFORMUNGSVERHALTENS DER BETEILIGTEN WERKSTOFFE	5
3.1.1	Spontane Verformung	6
3.1.2	Zeitabhängige Verformung	7
3.2	WÄRMEDÄMMSCHICHTSYSTEM	11
3.2.1	Grundwerkstoff.....	13
3.2.2	Metallische Korrosionsschutzschicht	19
3.2.3	Keramische Wärmedämmschicht.....	23
3.3	SCHÄDIGUNG VON WÄRMEDÄMMSCHICHTEN.....	38
3.3.1	Schädigung im Betrieb.....	38
3.3.2	Schädigung in Versuchen	38
3.3.3	Einflussgrößen der Schädigung	39
3.3.4	Schädigungsmodelle	41
3.3.5	Analyse des Schädigungsverlaufs durch Schallemission	43
4	VERSUCHSBESCHREIBUNG.....	47
4.1	WERKSTOFFE UND VERSUCHSPROBEN.....	47
4.1.1	Proben für die Untersuchung des Ermüdungsverhaltens	47
4.1.2	Proben für die Untersuchung des Verformungsverhaltens.....	52
4.1.2.1	Herstellung separierter Wärmedämmschichten	52
4.1.2.2	Herstellung der Proben aus Korrosionsschutzschichtmaterial.....	54
4.2	VERSUCHSDURCHFÜHRUNG	59
4.2.1	Durchführung der Untersuchung des Ermüdungsverhaltens	59
4.2.1.1	Low-Cycle-Fatigue	59
4.2.1.2	Thermal-Mechanical-Fatigue	66
4.2.1.3	Aufzeichnung der akustischen Signale (Schallemission)	72
4.2.2	Durchführung der Untersuchung des Verformungsverhaltens.....	73
4.2.2.1	Verformungsversuche an separierten Wärmedämmschichten.....	73
4.2.2.2	Verformungsversuche an separierten Korrosionsschutzschichten und Vollproben	76
4.2.3	Präparation der Proben zur Gefügeuntersuchung	77
5	VERSUCHSERGEBNISSE	78
5.1	UNTERSUCHUNG DES ERMÜDUNGSVERHALTENS	78
5.1.1	Low-Cycle-Fatigue (LCF)	78
5.1.2	Thermal-Mechanical-Fatigue (TMF)	86
5.1.3	Darstellung der Schädigung	93
5.1.3.1	Schädigung der Grundwerkstoffe und der Korrosionsschutzschicht.....	93
5.1.3.2	Schädigung der Wärmedämmschicht	101
5.1.3.3	Schallemissionsanalyse	106
5.1.4	Finite-Elemente-Berechnung der Spannungen in der Wärmedämmschicht	108
5.2	UNTERSUCHUNG DES VERFORMUNGSVERHALTENS	112
5.2.1	Untersuchung des Verformungsverhaltens der Wärmedämmschicht	112
5.2.1.1	Bestimmung des Elastizitätsmoduls separierter Wärmedämmschichten	112
5.2.1.2	Druckkriechversuche an separierten Wärmedämmschichten	117

Inhaltsverzeichnis

5.2.1.3	Relaxationsversuche an separierten Wärmedämmschichten	124
5.2.1.4	Untersuchung der Mikrostruktur der separierten Wärmedämmschicht	127
5.2.2	<i>Untersuchung des Verformungsverhaltens des Korrosionsschutzschichtmaterials</i>	128
5.2.2.1	Druckkriechversuche an separierten Korrosionsschutzschichten und Vollmaterial	128
5.2.2.2	Untersuchung der Mikrostruktur des Korrosionsschutzschichtmaterials	133
5.2.2.3	Zugversuche an separierten Korrosionsschutzschichten	135
6	DISKUSSION	137
7	ZUSAMMENFASSUNG	148
8	ANHANG	150
8.1	TABELLEN.....	150
9	LITERATURVERZEICHNIS	156

Formelzeichen und Abkürzungen

δ	Fehlpassung [-]
ε	Dehnung [-]
ε_w	wahre Dehnung [-]
ε_{ges}	Gesamtdehnung, Summe der Dehnungsanteile [-]
ε_{el}	elastische Dehnung [-]
ε_{pl}	plastische Dehnung [-]
ε_{kr}	Kriechdehnung [-]
$\varepsilon_{kr,s}$	Dehnung des sekundären Kriechbereichs [-]
ε_{anel}	anelastische Dehnung [-]
$\varepsilon_{anel,\infty}$	stationärer Endwert der anelastischen Dehnung [-]
$\dot{\varepsilon}$	Dehnrates $[s^{-1}]$
$\dot{\varepsilon}_{kr,p}$	Dehnrates des primären Kriechbereichs $[s^{-1}]$
$\dot{\varepsilon}_{kr,s}$	Dehnrates des sekundären Kriechbereichs $[s^{-1}]$
ν	Querkontraktionszahl [-]
σ	Spannung [MPa]
σ_w	wahre Spannung [MPa]
Δl	Längenänderung [mm]
ΔV	Volumenänderung [mm ³]
a_γ	Gitterkonstante der γ -Matrix [mm]
$a_{\gamma'}$	Gitterkonstante der γ' -Phase [mm]
A	Bruchdehnung
A	Koeffizient der Norton-Gleichung $[MPa^{-n} \cdot s^{-1}]$
A_N	Koeffizient der Norton-Gleichung $[MPa^{-n} \cdot s^{-1}]$
A_w	wahre Fläche [mm ²]
A_p	Koeffizient des primären Verformungsbereichs $[MPa^{n_p} \cdot s^{s-1}]$
A_0	Anfangsfläche [mm ²]
APS	Atmosphärisches Plasmaspritzen (<u>A</u> ir <u>P</u> lasma <u>S</u> praying)
BC	Korrosionsschutzschicht oder Haftvermittlerschicht (<u>B</u> ond <u>C</u> oat)
c	Korngrößenexponent [-]
d	Korngröße [mm]
E	Elastizitätsmodul [GPa]
EB-PVD	<u>E</u> lectron <u>B</u> eam-Physical <u>V</u> apour <u>D</u> eposition
F	Kraft [N]
Gew. %	Gewichtsprozent
k	Boltzmann-Konstante: $1,380658 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
$k_{kr,p}$	Koeffizient der Dehnrates des primären Kriechbereichs $[s^{s-1}]$

Formelzeichen und Abkürzungen

$k_{kr,s}$	Koeffizient der Dehnung des sekundären Kriechbereichs [s^{-1}]
k_{sp}	dehnungsabhängiger Koeffizient der Dehnratenempfindlichkeit [$MPa \cdot s^m$]
l_0	Anfangslänge [mm]
LCF	<u>L</u> ow- <u>C</u> ycle- <u>F</u> atigue
LPPS	<u>L</u> ow <u>P</u> ressure <u>P</u> lasma <u>S</u> praying
m	Dehnratenexponent der Dehnratenempfindlichkeit [-]
mol%	Mol-Prozent
n	Norton-Exponent [-]
n_p	Spannungsexponent des primären Verformungsbereichs [-]
PVD	<u>P</u> hysical <u>V</u> apour <u>D</u> eposition
Q	Aktivierungsenergie der Verformung [$kJ \cdot mol^{-1}$]
R	allgemeine Gaskonstante: $8,314510 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
R_m	Zugfestigkeit [MPa]
$R_{p0,2}$	0,2%-Dehngrenze [MPa]
REM	<u>R</u> aster- <u>E</u> lektronen- <u>M</u> ikroskopie
s	Zeitexponent der Dehnrates des primären Kriechbereichs [-]
SE	<u>S</u> challemission
t	Zeit [s] oder [h]
T	absolute Temperatur [K]
T_s	Schmelztemperatur [K]
TBC	Wärmedämmschicht (<u>T</u> hermal <u>B</u> arrier <u>C</u> oating)
TCP	<u>T</u> opological <u>C</u> lose <u>P</u> acked
TEM	<u>T</u> ransmissions- <u>E</u> lektronen- <u>M</u> ikroskopie
TGO	<u>T</u> hermally <u>G</u> rown <u>O</u> xide
TMF	<u>T</u> hermal- <u>M</u> echanical- <u>F</u> atigue
vol. %	Volumenprozent
V	Volumen [mm^3]
VPS	<u>V</u> acuum <u>P</u> lasma <u>S</u> praying
Z	Brucheinschnürung

1 Einleitung

Bei der Stromerzeugung der letzten Jahrzehnte haben Gasturbinen stark an Bedeutung gewonnen. Moderne industrielle Gasturbinen erbringen Nennleistungen von bis zu 250 MW. Der energiepolitischen Zielsetzung, den Wirkungsgrad fossiler Stromerzeugungssysteme zu erhöhen, werden Gasturbinen in einem kombinierten Prozess gerecht, der Emissionen reduziert und Primärenergievorräte schont. Mit kombinierten Gas- und Dampfprozessen ist durch die Nutzung der Abgaswärme aus der Gasturbine für die Dampferzeugung die Verwirklichung von Gesamtwirkungsgraden nahe 60% bei Erdgasverbrennung möglich /1/. Der Wirkungsgrad moderner Gasturbinen von derzeit etwa 38% kann durch die Anhebung der Turbineneintrittstemperatur und die Verringerung des Kühlluftstroms verbessert werden. Eine Temperatursteigerung von 70°C bedeutet dabei eine Wirkungsgraderhöhung von etwa 2% /2/. Eine Erhöhung der Heißgastemperatur, die derzeit um 1300°C liegt, würde zu einer stärkeren Materialbelastung führen. Die heute in der ersten Turbinenstufe verwendeten Superlegierungen auf Nickel- oder Kobaltbasis, die zumeist mit metallischen Auflage- oder Diffusions-schichten zum Oxidationsschutz versehen sind, werden bis zu ihrer höchst möglichen Werkstofftemperatur eingesetzt. Mit aufwendigen Kühlsystemen wie Innen- oder Filmkühlung werden die Turbinenschaufeln der ersten Beschauflungsreihen, die die höchst belasteten Komponenten darstellen, langfristig auf Oberflächentemperaturen unter 1000°C gehalten.

Ein großes Potential zur Reduzierung der Oberflächentemperatur der metallischen Bauteile, ohne dass eine Wirkungsgradverschlechterung durch Anhebung des Kühlluftstroms in Kauf genommen werden müsste, bieten Wärmedämmschichten. Mit keramischen Auftragschichten auf der Oberfläche der Komponenten zur Wärmedämmung ließe sich das Ziel der Gasturbinenhersteller, die Turbineneintrittstemperatur auf 1500°C zu steigern, umsetzen /1/. Wärmedämmschichten versprechen in Abhängigkeit von der Schichtdicke und in Kombination mit einer geeigneten Schaufelkühlung eine Senkung der Metalltemperatur im Vergleich zur Brenngastemperatur um bis zu 300°C. Derzeit werden die Wärmedämmschichten nur als zusätzlicher Schutz und für eine erhöhte Sicherheit bei der Auslegung der Komponente eingesetzt. Die bei der Konstruktion zugrunde gelegten Eigenschaften der Strukturwerkstoffe beziehen sich auf ein Design ohne die Nutzung des Potenzials der Wärmedämmschicht. Zur Zeit werden weder längere Revisionszyklen verwirklicht noch die sich durch geänderte Prozessführung bietenden Wirkungsgradgewinne genutzt.

Für ein integriertes Design und eine bessere Nutzung des Potenzials von Wärmedämmschichten fehlen bisher ausreichende Kenntnisse über die Schädigung, die das Versagen von Wärmedämmschichten im betrieblichen Einsatz hervorruft. Die Entwicklung der Schädigung während der betrieblichen Beanspruchung und deren Zusammenhang mit spezifischen Eigenschaften der am Schichtsystem beteiligten Werkstoffe entziehen sich dem systematischen Verständnis. Ohne ausreichende Kenntnis dieser Zusammenhänge ist es schwer möglich, Auslegungskonzepte oder Lebensdauermodelle zu entwickeln, mit deren Hilfe keramische Wärmedämmschichten bei der Auslegung einer Gasturbine systematisch integriert werden können.

Die ersten Lebensdauerabschätzungen heutiger Wärmedämmschichten sind aus einem bis 1989 im HOST-Programm (Hot Section Technology) des NASA-Projekts entwickelten empirischen Ansatz hervorgegangen /3/. In diesem Modell wird das Versagen der Wärmedämmschicht aufgrund thermomechanischer Beanspruchung, die aus einer Belastung von Schichtsystemen in Triebwerken abgeleitet wurde, beschrieben. In einer Lebensdauerabschätzung, die in Anlehnung an eine Manson-Coffin-Gleichung formuliert ist, wird eine zulässige kritische Zyklenzahl ermittelt. Als Faktoren fließen Belastungsgrößen und die Dicke der an der Oberfläche der Korrosionsschutzschicht aufwachsenden Oxidschicht mit ein. Eine Beschreibung des Einflusses der Oxidation auf die Schädigung von Wärmedämmschichtsystemen basiert auf dem Modell von Miller /4/.

Die im NASA-Modell gewonnenen Erkenntnisse über das Versagen keramischer Wärmedämmschichtsysteme können aufgrund der Unterschiede in der Beanspruchung zwischen stationären Gasturbinen und Flugtriebwerken nicht einfach für Industriegasturbinen übernommen werden. In Triebwerken werden während des Steigflugs kurzfristig deutlich höhere Temperaturen als in industriellen Gasturbinen erreicht. Während des Fluges bestimmen moderatere Temperaturen die Belastung. Industrielle Gasturbinen werden über den Großteil ihrer Einsatzdauer bei hohen Temperaturen unter Volllast betrieben. Während bei den Flugtriebwerksturbinen davon ausgegangen wird, dass die Ermüdung für die zulässige Betriebsdauer entscheidend ist, können bei den langandauernden Belastungen bei hohen Betriebstemperaturen der Industriegasturbinen andere Belastungen als lebensdauerbestimmende Faktoren in den Vordergrund treten. Dies können zeitabhängige Effekte, wie das Sintern der keramischen Dämmschicht und die Oxidation der metallischen Schutzschicht mit dem Wachstum einer Oxidschicht (TGO, Thermally Grown Oxide) unter der Wärmedämmschicht sein. Es müssen aber auch regelmäßige An- und Abfahrvorgänge sowie die Belastungssituation bei einem Lastabwurf des Generators berücksichtigt werden. Typische Lastzyklen der Gasturbine und Langzeiteffekte bei hohen Temperaturen sollten in angestrebten Revisionszyklen von 25000 äquivalenten Betriebsstunden nicht zum Versagen des eingesetzten Schichtsystems führen /5/.

Keramische Wärmedämmschichten auf Bauteilen für Gasturbinen werden heute technologisch nach dem PVD-Verfahren (Physical Vapour Deposition) oder als plasmagespritzte Wärmedämmschichten nach dem APS-Verfahren (Air Plasma Spraying) auf Brennkammerauskleidungen und auf Komponenten der ersten Beschauflungsreihe aufgebracht. Das Interesse der Hersteller von Industriegasturbinen richtet sich, unter anderem aus Kostengründen, aber auch weil erste Betriebserfahrungen mit APS-Wärmedämmschichten eine ausreichende Haltbarkeit zeigen, zunehmend auf den Einsatz plasmagespritzter Beschichtungen in stationären Gasturbinen.

2 Problemstellung

Für den Einsatz plasmagespritzter Wärmedämmschichten in industriellen Gasturbinen besteht dringender Bedarf an einer besseren Ausnutzung des Potenzials von Wärmedämmschichten. Erweiterte Erkenntnisse über den Verformungs- und den Schädigungsverlauf, eine daraus abgeleitete Verbesserung der Zuverlässigkeit und eine geeignete Lebensdauerabschätzung, sollen helfen, schon während der Auslegung das Potenzial der Wärmedämmschicht für den Langzeiteinsatz voll nutzen zu können. Dazu wird eine systematische Beschreibung des elastischen und des inelastischen Verformungsverhaltens der Schichten benötigt. Die Zusammenhänge dieser Eigenschaften mit dem Schädigungsverhalten des Schichtsystems müssen erkannt werden. In dieser Arbeit soll ein Beitrag zu diesem Verständnis durch die Untersuchung des elastischen und inelastischen Verhaltens der am Schichtsystem beteiligten Einzelschichten und durch die Korrelation dieses Verhaltens zu einem Schädigungsverlauf im Gesamtsystem geleistet werden.

Ausgehend von der experimentellen Simulation der betrieblichen Schädigungen von Wärmedämmschichtsystemen durch TMF-Versuche (Thermal-Mechanical-Fatigue) sollen durch die Untersuchung der Schädigung und der maßgeblichen Eigenschaften der am Schichtsystem beteiligten Materialien auf die Schädigung Erkenntnisse gewonnen werden, die zum Verständnis des Verhaltens des Schichtsystems und einer verbesserten Lebensdauerabschätzung beitragen können. Zur Beurteilung der Schädigung und des Schädigungsverlaufs sollen LCF-Versuche (Low-Cycle-Fatigue) am Schichtsystem bei den beiden Randtemperaturen des TMF-Versuchs, begleitet von Mikrostrukturuntersuchungen nach Versuchsende und In-situ-Untersuchungen der Schädigung im TMF-Versuch mit der Schallemissionsanalyse (SE), dienen. Mit der in dieser Arbeit durchgeführten Ermittlung der Materialeigenschaften der Korrosionsschutzschicht (BC) und der keramischen Wärmedämmschicht (TBC) sowie mit den Finite-Elemente-Berechnungen (FEM) der sich aus den Belastungen der durchgeführten Versuchen ergebenden Spannungen in der Wärmedämmschicht sollen die gewonnenen Einblicke in die Schädigung des Wärmedämmschichtsystems bewertet werden. In Abbildung 1 ist die Struktur der Arbeit schematisch dargestellt.

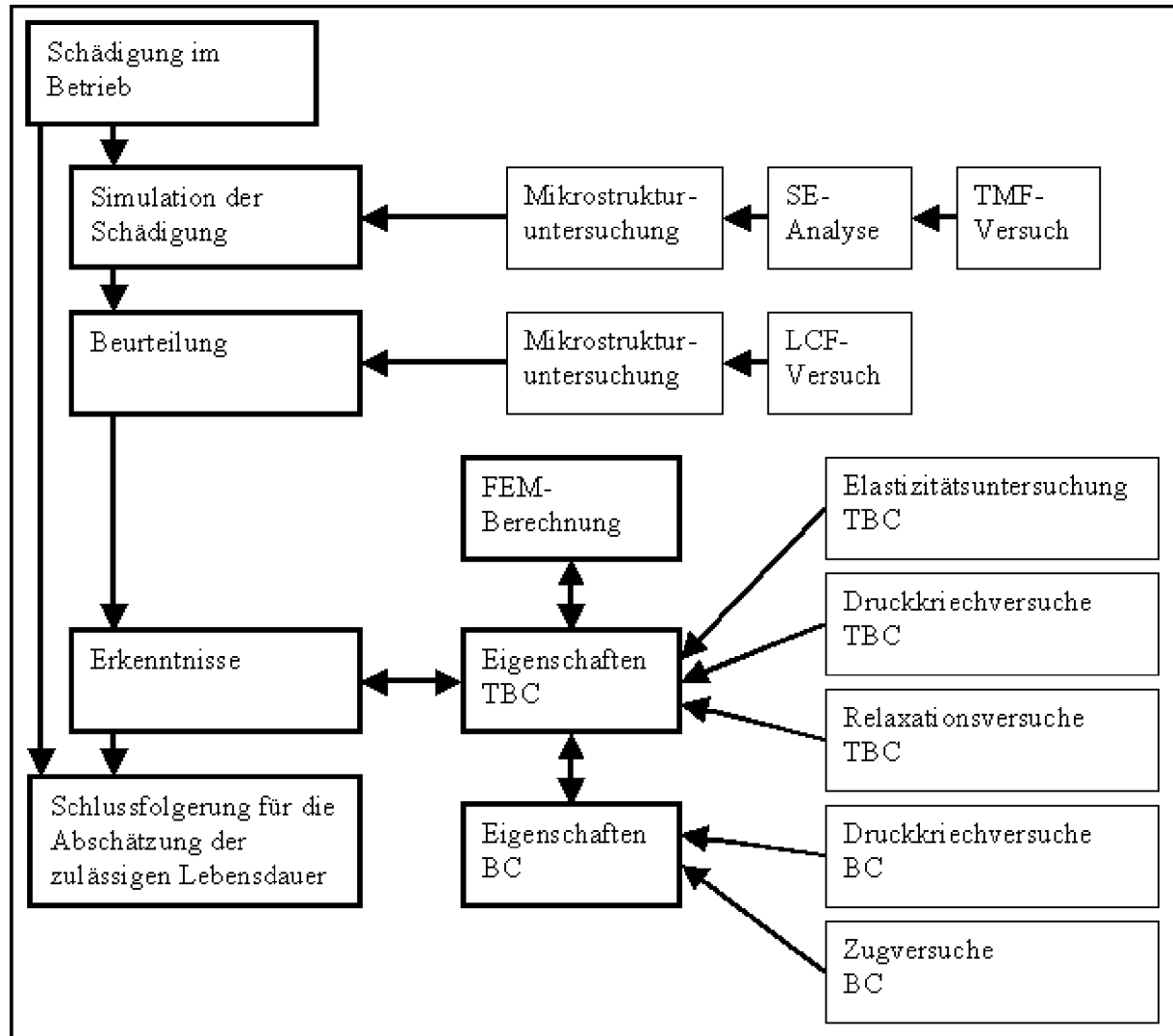


Abbildung 1: Struktur der vorliegenden Arbeit

3 Schrifttumsübersicht und -auswertung

3.1 Grundlagen zum Verständnis des Verformungsverhaltens der beteiligten Werkstoffe

Die Reaktion eines Probenkörpers auf äußere statische Last kann in reversible und irreversible sowie spontane und zeitabhängige Verformung eingeteilt werden. Eine Systematik der möglichen Verformungen ist in Tabelle 1 dargestellt.

Verformung	spontan	zeitabhängig
reversibel	elastisch	anelastisch
irreversibel	plastisch	viskos (Kriechen)

Tabelle 1: Systematik möglicher Verformungen

Wird ein Probenkörper mit einer äußeren statischen Kraft belastet, so reagiert er spontan mit elastischer Dehnung. Mit größer werdenden Verformungen weicht der Körper vom linearen elastischen Verhalten ab und zeigt plastische Verformung oder spontanen Bruch. Die elastische Dehnung bildet sich bei Entlastung spontan vollständig zurück. Die plastische Verformung ist irreversibel, sie verbleibt nach Entlastung /6/.

Zusätzlich zu einer spontanen Verformung können auch bei niedrigen homologen Temperaturen (T/T_s), also Temperaturen T , die relativ zur Schmelztemperatur T_s des jeweiligen Materials niedrig sind, reversible zeitabhängige Verformungen auftreten. Diese, als anelastisch bezeichneten Verformungen sind gewöhnlich sehr klein und bilden sich bei Entlastung nach ausreichender Zeit vollständig zurück. Ein physikalisches Beispiel der anelastischen Dehnung ist der nach Snoek benannte Effekt im kohlenstoffhaltigen α -Eisen, bei dem es unter Zugbelastung zur zeitabhängigen Umlagerung der Kohlenstoffatome im kubisch-raumzentrierten (krz) Gitter des α -Eisen kommt /7/.

Mit zunehmender homologer Temperatur folgt der spontanen Verformung, insbesondere bei metallischen Werkstoffen, eine irreversible zeitabhängige Verformung (viskoses Fließen). Das Material verformt sich bei Anliegen einer statischen Last kontinuierlich. Dieses Verhalten wird als Kriechen bezeichnet. Es ist üblicherweise in drei Bereiche eingeteilt. Nach der spontanen Verformung zu Beginn der Belastung beginnt der primäre Kriechbereich, der durch ein transientes Verformungsverhalten mit einer im Allgemeinen abnehmenden Verformungsrate gekennzeichnet ist. Die Verformungsrate erreicht im sekundären oder stationären Kriechbereich einen minimalen Wert. Diese stationäre Kriechrate stellt sich in realen Werkstoffen nur über einen kleinen Verformungsbereich als minimale Verformungsrate ein, durch die häufig das Kriechverhalten charakterisiert wird. Im tertiären Bereich schließlich steigt die Kriechrate infolge von Verformungslokalisierung und Materialschädigung wieder an und führt zum Bruch.

Im Folgenden werden einige Aspekte der Verformung näher erläutert, die für das Verständnis der experimentellen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit von Bedeutung sind.

3.1.1 Spontane Verformung

Elastische Verformung

Auf sehr kleine Verformungen reagieren Probenkörper idealerweise elastisch. Die im Material ablaufenden Prozesse sind reversibel. Die Verformung stellt sich unverzüglich ein und bildet sich nach Entlastung der Probe spontan vollständig zurück /6/. Die elastische Verzerrung wird primär durch die zwischenatomaren Bindungskräfte bestimmt, die Atome werden aus ihrer Gleichgewichtslage ausgelenkt und kehren bei Entlastung in ihre Ruhelage zurück /8/.

Das Hookesche Gesetz beschreibt das elastische Verhalten in linearer Näherung als eine sich aufgrund einer senkrecht zum Körper wirkenden Normalspannung σ proportional einstellenden Dehnung ε . Die Proportionalitätskonstante ist der Elastizitätsmodul E , der in Abbildung 2 dargestellt ist.

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad \text{Gleichung 1}$$

Dabei wird die Spannung σ als Kraft F normal zur Anfangsfläche A_0 und die Dehnung ε als Längenänderung Δl zur Anfangslänge l_0 berechnet.

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad \text{Gleichung 2}$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad \text{Gleichung 3}$$

Die elastische Dehnung führt zu einer Querschnittsverringering. Dabei tritt eine Volumendifferenz ΔV auf /6/. Die Querkontraktionszahl ν beschreibt die Verringerung des Volumens durch eine Längsdehnung /7/.

$$\frac{\Delta V}{V} = \varepsilon \cdot (1 - 2 \cdot \nu) \quad 0 < \nu < 0,5 \quad \text{Gleichung 4}$$

Plastische Verformung

Das Hookesche Gesetz gilt nur unter der Annahme linear-elastischen Werkstoffverhaltens. Mit größer werdenden Dehnungen weicht das Materialverhalten von dieser Linearität ab. Es wird die Fließgrenze, technisch auch Streckgrenze, häufig charakterisiert durch den $R_{p0,2}$ -Wert (0,2%-Dehngrenze), überschritten. Der $R_{p0,2}$ -Wert ist als die Spannung definiert, bei der 0,2% plastische Dehnung nach Entlastung zurückbleibt. In Abbildung 2 sind typische Spannungs-Dehnungskurven für Metalle mit stetigem Übergang vom elastischen in den plastischen Verformungsbereich (a) und für dichte Keramiken (b) bei Raumtemperatur dargestellt.

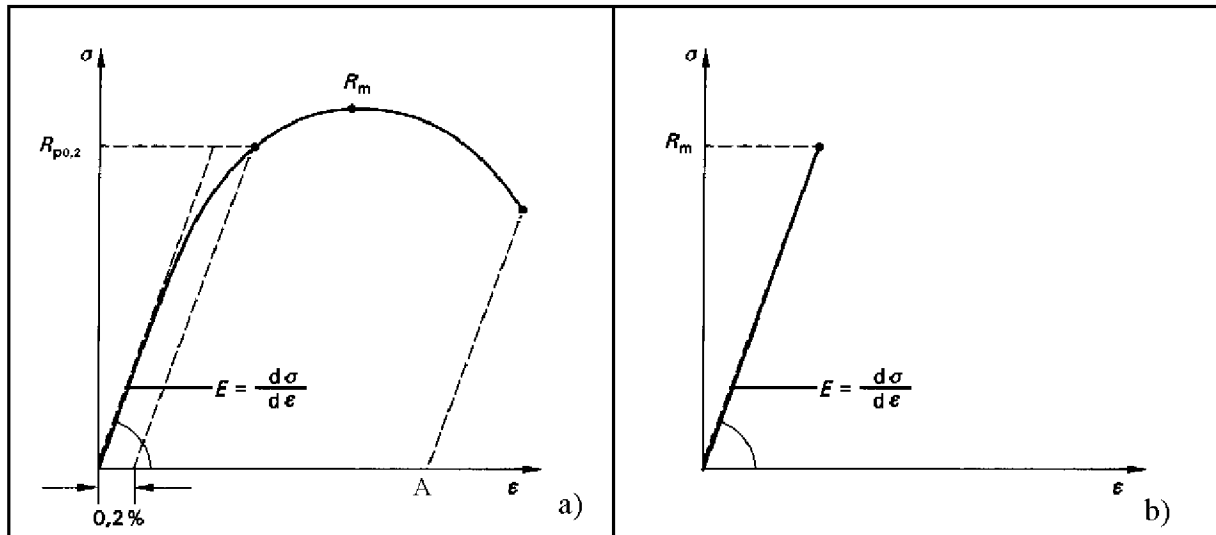


Abbildung 2: Typische Spannungs-Dehnungskurven bei Raumtemperatur; a) für metallische Werkstoffe, b) für dichte keramische Werkstoffe /6/

Als Fließgrenze ist in Abbildung 2, a) die $R_{p0,2}$ -Grenze eingezeichnet. Ein wichtiger Kennwert der Spannungs-Dehnungskurve ist die Zugfestigkeit R_m , die als maximale Spannung der Fließkurve definiert ist. Weiterhin ist die Bruchdehnung A ein Maß für die Verformbarkeit des Werkstoffs. Für dichte Keramiken bei Raumtemperatur ist dieser Wert praktisch gleich Null.

Die Summe aus elastischer ε_{el} und plastischer Dehnung ε_{pl} wird als Gesamtdehnung ε_{ges} bezeichnet.

$$\varepsilon_{ges} = \varepsilon_{el} + \varepsilon_{pl} \quad \text{Gleichung 5}$$

Bei größeren Dehnungen ist es exakter, statt der auf die Anfangslänge l_0 bezogene technische Dehnung, die auf die momentane Länge l bezogene wahre Dehnung ε_w heranzuziehen.

$$\varepsilon_w = \int_{l_0}^{l_0+\Delta l} \frac{dl}{l} = \ln \frac{l_0 + \Delta l}{l_0} = \ln(1 + \varepsilon) \quad \text{Gleichung 6}$$

Die plastische Dehnung ist häufig nicht mit einer Volumendifferenz ΔV korreliert. Mit $\Delta V=0$ in Gleichung 4 ergibt sich die Querkontraktionszahl ν von 0,5 /6/. Ausgehend von Volumenkonzanz und gleichmäßiger Dehnung kann die wahre Spannung σ_w bezogen auf die tatsächliche Fläche A_w berechnet werden /8/.

$$\sigma_w = \frac{F}{A_w} = \frac{F}{A_0} \cdot \frac{l_0 + \Delta l}{l_0} = \sigma \cdot (1 + \varepsilon) \quad \text{Gleichung 7}$$

3.1.2 Zeitabhängige Verformung

Anelastische Verformung

Bei einigen Werkstoffen können reversible zeitabhängige Werkstoffreaktionen durch anelastische Eigenschaften, die im Zusammenhang mit keramischen Werkstoffen auch als

innere Reibung bezeichnet werden, auftreten. Nach Belastung mit einer Spannung auch unterhalb der Fließgrenze stellt sich spontan die elastische Dehnung ε_{el} ein, zu der sich die zeitabhängige anelastische Dehnung $\varepsilon_{anel}(t)$ addiert.

$$\varepsilon_{ges}(t) = \varepsilon_{el} + \varepsilon_{anel}(t) \quad \text{Gleichung 8}$$

$\varepsilon_{anel}(t)$ nähert sich im Verlauf der Zeit t einem stationären Endwert $\varepsilon_{anel,\infty}$ asymptotisch an. Die Zeitabhängigkeit kann häufig mit einer Relaxationszeit τ folgendermaßen beschrieben werden.

$$\varepsilon_{anel}(t) = \varepsilon_{anel,\infty} \cdot (1 - e^{-t/\tau}) \quad \text{Gleichung 9}$$

Das anelastische Verhalten bei Be- und Entlastung mit einer Spannung σ_0 ist in Abbildung 3 schematisch dargestellt. Der anelastische Verformungsverlauf nach dem Aufbringen einer Spannung und nach der Entlastung verhält sich genau entgegengesetzt. Die elastische Dehnung bildet sich spontan zurück, während die anelastische Dehnung zeitlich verzögert abnimmt /7/.

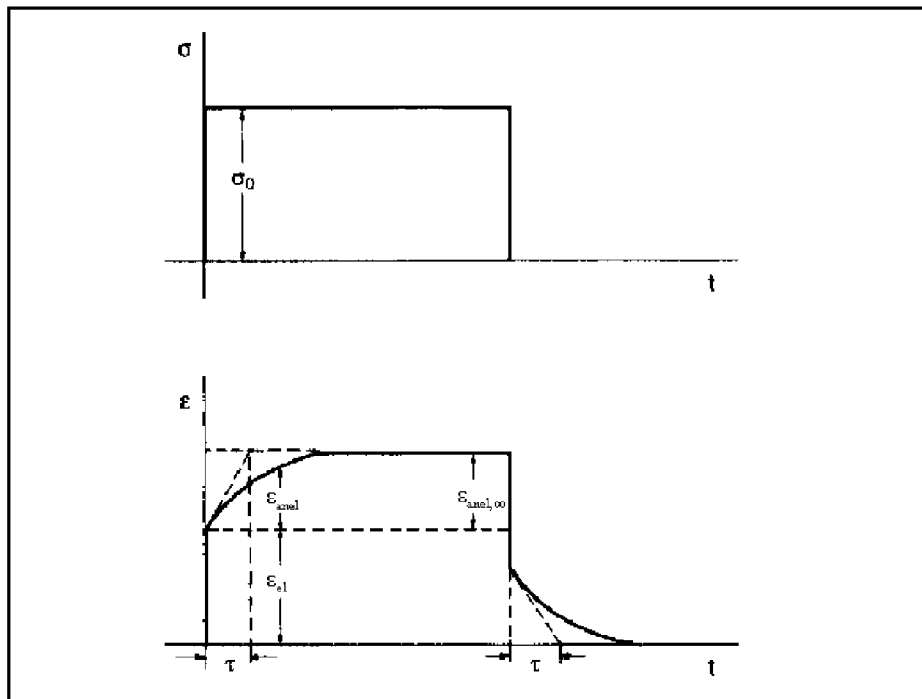


Abbildung 3: Schematische Darstellung des anelastischen Verhaltens /7/

Kriechverformung

Unter Belastung bei höheren homologen Temperaturen ($T/T_s > 0,5$) verformt sich ein Werkstoff aufgrund thermisch aktivierter Verformungsprozesse in der Regel zeitabhängig, selbst wenn die Spannungen deutlich unterhalb der Fließgrenze liegen. Nach Anlegen einer Spannung tritt die spontane Dehnung ε_{el} auf, zu der sich die kontinuierlich zunehmende thermisch aktivierte Verformung $\varepsilon_{kr}(t)$ addiert.

$$\varepsilon_{ges}(t) = \varepsilon_{el} + \varepsilon_{kr}(t) \quad \text{Gleichung 10}$$

Diese zeitabhängige Dehnung wird als Kriechdehnung bezeichnet und ist irreversibel /8/.

Wird die Dehnung nach einer vorangegangenen Belastung bei hoher Temperatur konstant gehalten, nimmt die Spannung als Funktion der Zeit ab (Spannungsrelaxation). Die Ursache hierfür sind ebenfalls thermisch aktivierte Kriechprozesse. Es wird angenommen, dass die zeitabhängige Verformung bei konstanter Spannung und die Spannungsrelaxation bei konstant gehaltener Verzerrung durch die gleichen Verformungsmechanismen bestimmt werden. Die modellgemäße Beschreibung des Kriechens und der Spannungsrelaxation sind dann ineinander überführbar, indem die zeitliche Veränderung der Spannung $\dot{\sigma}(t)$ über den Elastizitätsmodul E in die Dehnrates $\dot{\epsilon}_{kr}(t)$ umgerechnet wird.

$$\dot{\epsilon}_{kr}(t) = -\frac{1}{E} \cdot \dot{\sigma}(t) \quad \text{Gleichung 11}$$

Die Kriechverformung kann in drei Bereiche, den primären, den sekundären und den tertiären Kriechbereich, wie in Abbildung 4 dargestellt, unterteilt werden. Die Veränderung der schematischen Kurven mit steigender Spannung oder steigender Temperatur ist dargestellt.

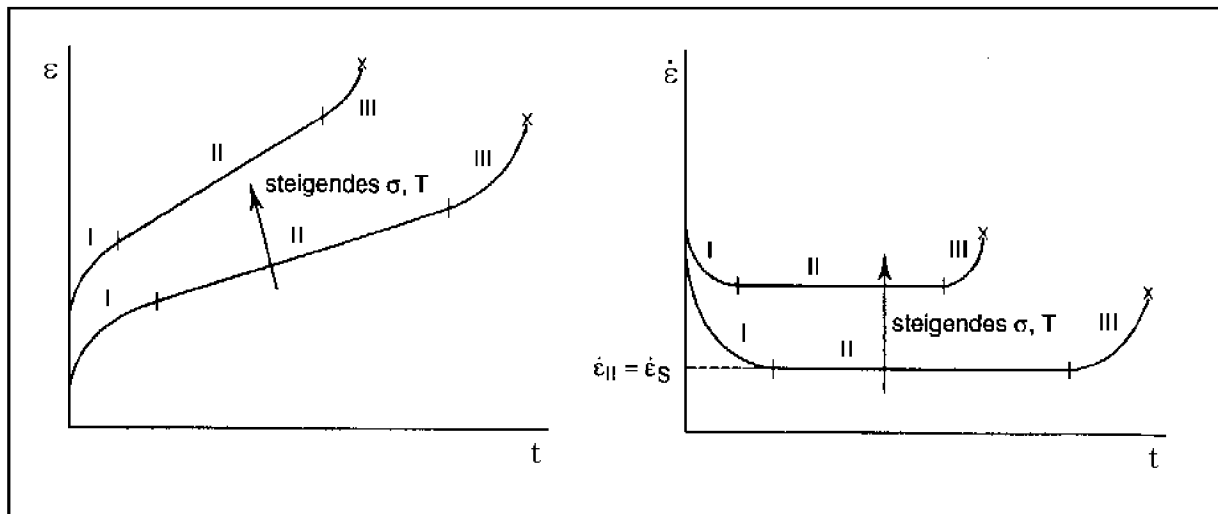


Abbildung 4: Typische Darstellungen der Kriechverformung bei konstanter Spannung und konstanter Temperatur /7/

Primäres Kriechen

Der primäre Bereich des Kriechens (Übergangskriechen) ist bei vielen Werkstoffen durch eine kontinuierlich abnehmende Dehnrates gekennzeichnet.

Die sich ergebende Dehnrates im primären Kriechbereich $\dot{\epsilon}_{kr,p}(t)$ lässt sich mit verschiedenen mathematischen Modellen beschreiben. Häufig wird eine Potenzfunktion mit dem Zeitexponenten s der Zeit t mit dem Koeffizienten $k_{kr,p}$ genutzt.

$$\dot{\epsilon}_{kr,p}(t) = k_{kr,p} \cdot t^{-s} \quad \text{Gleichung 12}$$

Bei der primären Kriechverformung metallischer Werkstoffe überwiegen die zur Werkstoffverfestigung führenden Vorgänge, wie zum Beispiel die Zunahme der Dichte immobiler Versetzungen /8/.

Sekundäres Kriechen

Der sekundäre Bereich des Kriechens ist gekennzeichnet durch einen Wechsel von abnehmender zu zunehmender Verformungsrate oder eine über einen gewissen Verformungsbereich konstante Verformungsrate. Unter der Annahme einer stationären Verformungsrate entwickelt sich die Verformung im sekundären Bereich $\varepsilon_{kr,s}(t)$ linear mit der Zeit t und die Dehnrates $\dot{\varepsilon}_{kr,s}$ ist konstant.

$$\varepsilon_{kr,s}(t) = k_{kr,s} \cdot t \quad \text{Gleichung 13}$$

$$\dot{\varepsilon}_{kr,s} = konst. \quad \text{Gleichung 14}$$

Die ver- und entfestigenden mikrostrukturellen Vorgänge bilden bei konstanter Verformungsrate ein dynamisches Gleichgewicht. Die stationäre Kriechrate $\dot{\varepsilon}_{kr,s}$ lässt sich als eine Potenzfunktion der Spannung σ darstellen, die auf Norton zurückgeht und in erweiterter Form eine Arrheniusfunktion beinhaltet.

$$\dot{\varepsilon}_{kr,s} = A_N \cdot \sigma^n \quad \text{Gleichung 15}$$

$$A_N = A \cdot e^{-Q/RT} \quad \text{Gleichung 16}$$

Dabei wird der Spannungsexponent n als Norton-Exponent bezeichnet. A_N ist der temperaturabhängige Koeffizient der einfachen Norton-Gleichung. A ist der Koeffizient bei Einführung einer Temperaturabhängigkeit durch den Arrhenius-Term, in den das Verhältnis der Aktivierungsenergie Q zum Produkt von allgemeiner Gaskonstante R und der absoluten Temperatur T einfließt [9]. Ausgehend von der empirischen Beschreibung der stationären Kriechrate in Gleichung 15 lässt sich ein paralleler Ansatz für den Bereich des primären Kriechens formulieren, indem die Zeitabhängigkeit der Dehnrates im primären Bereich $\dot{\varepsilon}_{kr,p}(t)$ gemäß Gleichung 12 integriert wird.

$$\dot{\varepsilon}_{kr,p}(t) = A_p \cdot \sigma^{n_p} \cdot t^{-s} \quad \text{Gleichung 17}$$

Dabei ist A_p der temperaturabhängige Koeffizient der für den primären Bereich erweiterten Norton-Gleichung und n_p deren Spannungsexponent.

Bei hohen homologen Temperaturen und niedrigen Spannungen können Kriechverformungen auch durch Diffusionsströme ohne maßgebliche Beteiligung der Versetzungsbewegungen hervorgerufen werden. Dabei verformen sich zum Beispiel in einem Polykristall Körner dadurch, dass Material aus lokalen Druckspannungsbereichen in Zugspannungsbereiche transportiert wird. Der Materialtransport kann sowohl durch Volumendiffusion innerhalb der Körner als auch durch Oberflächendiffusion entlang der Korngrenzen erfolgen. Die Kriechrate aufgrund von Diffusion ist abhängig von der Spannung sowie der Korngröße d mit einem Korngrößenexponenten c .

$$\dot{\varepsilon}_{kr,s} \sim \sigma / d^c \quad \text{Gleichung 18}$$

Der Korngrößenexponent c wird für reine Volumen- oder Oberflächendiffusion mit 2 beziehungsweise 3 angegeben [7].

Tertiäres Kriechen

Der Bereich des tertiären Kriechens zeichnet sich durch eine kontinuierlich ansteigende Verformungsrate aus. Durch zunehmende Schädigungen kommt es lokal zu hohen Verformungen.

Superplastizität

Bei hoher homologer Temperatur tritt bei nicht wenigen, in der Regel feinkörnigen Werkstoffen Superplastizität auf. In gewissen Dehngeschwindigkeitsgrenzen können ungewöhnlich hohe Verformungen erreicht werden, ohne dass es zu einer signifikanten Verformungslokalisierung kommt /7/. Superplastisches Verhalten wurde unter anderem auch an plasmagespritzten NiCoCrAlY-Beschichtungen ab 800°C von Veys /10/ und von Hebsur /11/ dokumentiert. Superplastizität tetragonaler yttriumstabilisierter Zirkonoxidkeramiken wurde von Nauer /12/, Wakai /13/ und Nieh /14/ ab 1350°C untersucht.

Für superplastisches Verhalten charakteristisch ist ein Exponent der Dehnratenempfindlichkeit zwischen 0,3 und 0,5 /15/. Die Dehnratenempfindlichkeit wird üblicherweise in Zugversuchen aus den sich einstellenden Spannungen und Dehnraten nach folgender Gleichung mit dem Koeffizienten k_{sp} und dem Exponent der Dehnratenempfindlichkeit m bestimmt.

$$\sigma = k_{sp} \cdot \dot{\epsilon}^m \quad \text{Gleichung 19}$$

Der in Kriechversuchen ermittelte Norton-Exponent n korreliert mit der Spannungsempfindlichkeit der Dehnraten $\dot{\epsilon}$.

$$n = \frac{1}{m} \quad \text{Gleichung 20}$$

Superplastische Verformung wird auf Materialeigenschaften zurückgeführt, die die geometrische Entfestigung kompensieren /16/.

3.2 Wärmedämmschichtsystem

Die heute in Gasturbinen verwendeten Wärmedämmschichtsysteme sind üblicherweise zweischichtig aufgebaut. Eine keramische Deckschicht ist durch eine metallische Zwischenschicht mit hohem Anteil intermetallischer Phase mit dem Grundwerkstoff verbunden.

Der Strukturwerkstoff in hochbelasteten Komponenten der Gasturbine ist eine Superlegierung auf Nickel- oder Kobaltbasis. In der ersten Schaufelreihe werden in neueren Entwicklungen Werkstücke aus einer einkristallinen Nickelbasis-Legierung eingesetzt. Die keramische Deckschicht hat als Wärmedämmschicht die Aufgabe, aufgrund geringer thermischer Leitfähigkeit, die Oberflächentemperatur des Metalls vor Überhitzung zu schützen. Sie besteht zumeist aus teilstabilisiertem Zirkonoxid mit 7 bis 8 Gew.% (4 bis 4,5 mol%) Yttriumoxid. Die Zwischenschicht dient als Korrosionsschutzschicht nicht nur dazu, die Oxidation des Grundwerkstoffs zu verhindern, sondern auch als Haftvermittlerschicht die Anbindung der Keramikschicht an den Grundwerkstoff zu verbessern. Diese Schichten bestehen aus Legierungen vom Typ MCrAlY mit den Hauptbestandteilen Nickel, Kobalt oder Eisen (M) mit Chrom und Aluminium sowie Yttrium.

Diese beiden Auflageschichten werden technologisch nach zwei Beschichtungsverfahren auf den Strukturwerkstoff aufgebracht. Die Korrosionsschutzschicht und die Wärmedämmschicht können durch Abscheidung aus einer Dampfphase des Beschichtungsmaterials aufgetragen werden. Erfolgt die Energieeinbringung zur Verdampfung gezielt durch einen Elektronenstrahl, handelt es sich um das EB-PVD-Verfahren (Electron Beam Physical Vapour Deposition). Der Elektronenstrahl wird im Vakuum auf das Beschichtungsmaterial fokussiert und rastert dessen Oberfläche ab. Die kinetische Energie der beschleunigten freien Elektronen wird beim Auftreffen auf das Beschichtungsmaterial in Wärme zum Aufschmelzen und Verdampfen umgesetzt. Beschleunigte Dampfteilchen kondensieren auf dem kälteren Substrat und wachsen dort als Schicht auf. Im ersten Schritt wird zunächst die Korrosionsschutzschicht auf das Substrat aufgetragen. Nach einer Verdichtung dieser Schicht aus im PVD-Prozess entstandenen, stängeligen Kristalliten durch Glaskugelstrahlen und einer Diffusionswärmebehandlung wird in einem zweiten Beschichtungsvorgang die keramische Wärmedämmschicht aufgebracht. Hierbei wächst auf einer möglichst glatten Oberfläche der Korrosionsschutzschicht eine Keramik in kolumnaren Kristallen auf. Entscheidend für die Struktur der Schicht ist neben dem Gasdruck in der Vakuumkammer und dem Ionisierungsgrad in der Gasphase auch die Substrattemperatur.

Das andere technologisch bedeutsame Verfahren ist das Plasmaspritzen. Beim Plasmaspritzprozess werden die Plasmagase in einer Spritzdüse durch einen HF-Lichtbogen teilionisiert und bilden ein Hochtemperaturplasma aus. Die Plasmagase bestehen im Allgemeinen aus einer Mischung des Primärgases Argon mit den Sekundärgasen Wasserstoff, Helium oder Stickstoff /17/. Das in einem elektrostatischen Feld von der Düse auf das Substrat beschleunigte Plasma schmilzt das mit dem Trägergas, Argon oder Stickstoff, als feines Pulver injizierte Beschichtungsmaterial auf und schleudert es als schmelzflüssige Tropfen mit hoher Geschwindigkeit (>300 m/s) auf das Substrat. Dort erstarren die Schmelztropfen mit sehr hohen Abkühlraten (10^6 K/s) /18/. Die Korrosionsschutzschicht wird mittels Vakuum-Plasmaspritzens (VPS, Vacuum Plasma Spraying) oder Niederdruck-Plasmaspritzens (LPPS, Low Pressure Plasma Spraying) als Auflageschicht aufgetragen. Durch die Temperatureinwirkung während des Spritzprozesses und der anschließenden Diffusionswärmebehandlung entsteht eine Diffusionszone zwischen Grundwerkstoff und Beschichtung /19/. Die Wärmedämmschicht wird mittels atmosphärischen Plasmaspritzens (APS, Air Plasma Spraying) auf die raue Oberfläche der Korrosionsschutzschicht aufgebracht. Die Fladen der Schicht zeigen niedrige Adhäsionskräfte und haften vorwiegend durch mechanische Verklammerung auf der metallischen Oberfläche /20/. Schichtdicken dieser Systeme für Gasturbinenkomponenten liegen zwischen 100 und 200 μm für die Korrosionsschutzschicht und 100 und 500 μm für die keramische Wärmedämmschicht.

Im Folgenden wird ein Überblick des in der Fachliteratur veröffentlichten Kenntnisstands der Materialeigenschaften gegeben, die für das in dieser Arbeit untersuchte Materialsystem aus plasmagespritzter Wärmedämmschicht und Korrosionsschutzschicht auf den einkristallinen und polykristallinen Nickelbasiswerkstoffen von Bedeutung sind. Neben den mechanischen Eigenschaften der am Schichtsystem beteiligten Werkstoffe, die einzeln behandelt werden,

sind dies die thermischen Ausdehnungskoeffizienten, da unterschiedliches thermisches Ausdehnungsverhalten der Einzelkomponenten Spannungen induziert. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der verwendeten Grundwerkstoffe CMSX-4 /21/ und IN 792 /22/ sowie einer Korrosionsschutzschicht-Legierung mit der Zusammensetzung 31,5% Ni, 39% Co, 21% Cr, 8% Al, 0,5% Y /23/ (MCrAlY) und einer 8 Gew.% (4,5 mol%) Y_2O_3 -ZrO₂ APS-Wärmedämmschicht (APS-YSZ) /24/ sind in Abbildung 5 aufgeführt.

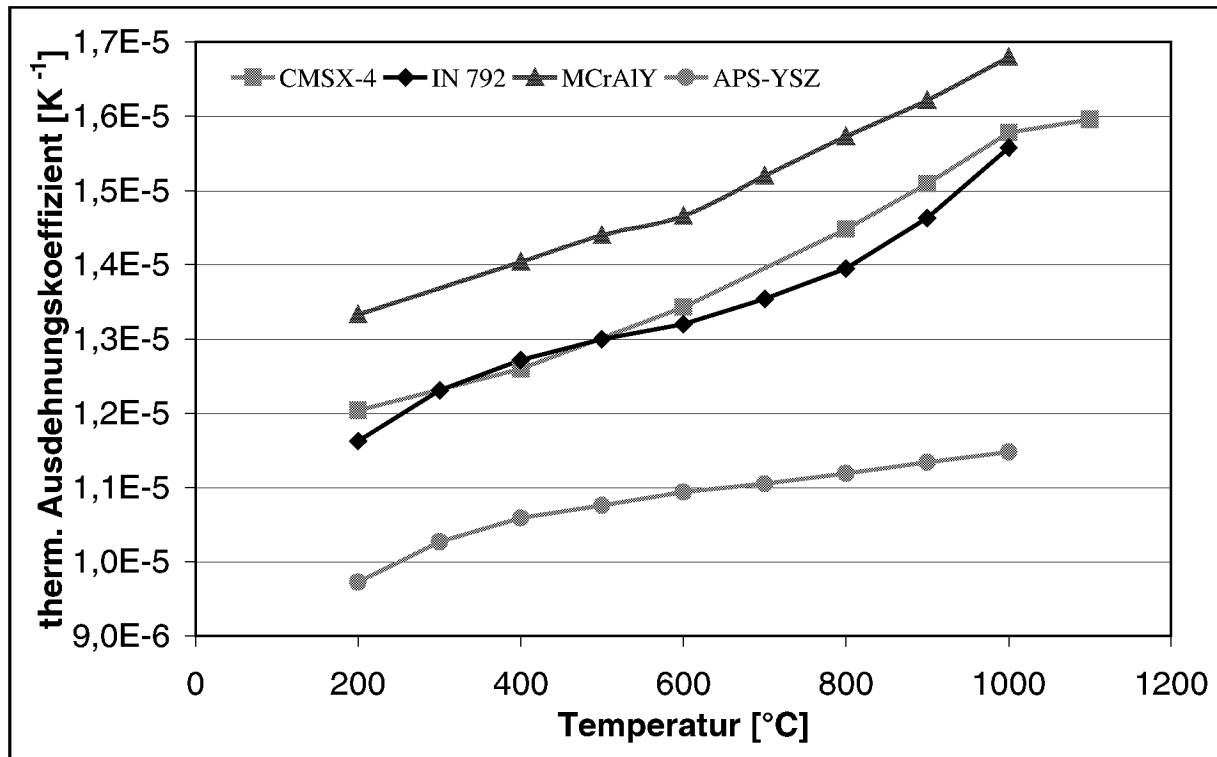


Abbildung 5: Thermische Ausdehnungskoeffizienten typischer am Schichtsystem beteiligter Werkstoffe; /21/, /22/, /23/ und /24/

3.2.1 Grundwerkstoff

Die in dieser Arbeit untersuchten Grundwerkstoffe sind die einkristalline Nickelbasis-Legierung CMSX-4 und der polykristalline Nickelbasis-Werkstoff IN 792 CC + Hf. Da in der Literatur keine ausreichenden Daten des polykristallinen Werkstoffs zur Verfügung stehen, werden Materialdaten des stängelkristallinen Werkstoffs IN 792 DS für dessen longitudinale und transversale Richtung angegeben.

Der einkristalline Nickelbasis-Grundwerkstoff CMSX-4 wird in Anlehnung an das Vakuumfeinguss-Verfahren hergestellt. Der gerichtete Wärmestrom führt während der Erstarrung durch die Kornselektion in einer Spirale zur Ausbildung nur eines einzigen Kornes. Die bevorzugten Wachstumsrichtungen sind beim kubisch-flächenzentrierten Kristall die $\langle 001 \rangle$ -Richtungen, so dass ein $\langle 001 \rangle$ -orientiertes Korn entsteht. Dieses Korn enthält je nach Erstarrungsgeschwindigkeit $\langle 001 \rangle$ -orientierte Primärdendriten und dazu kreuzförmig angeordnete Sekundär- und Tertiärdendriten /25/. Der kubisch-flächenzentrierte γ -Nickel-Mischkristall ist im Wesentlichen legiert mit Kobalt, Chrom, Wolfram und etwa 3%

Rhenium, während die Ausscheidung der γ' -Phase, einer in $L1_2$ -Struktur geordneten intermetallischen Phase vom Typ Ni_3Al , vorwiegend durch die Gehalte an Aluminium, Titan und Tantal bestimmt wird. Ähnlich dem Wolfram findet man Molybdän im γ -Mischkristall und in den Ausscheidungen der kubisch-flächenzentrierten γ' -Phase wieder /26/. Das Element Rhenium wird bevorzugt im γ -Mischkristall eingebaut und soll dort feinste Agglomerate bilden, die die mechanischen Eigenschaften wesentlich verbessern /27/.

Der polykristalline Nickelbasis-Werkstoff IN 792 CC + Hf wird durch globulitische Erstarrung im Vakuumfeinguss hergestellt. Er zeichnet sich durch die sich aus den Gussparametern ergebende besonders feinkörnige Struktur mit Korngrößen um 60 μm Durchmesser aus. Die Nickelbasis-Legierung mit Kobalt, Chrom, Wolfram, Titan, Tantal, Aluminium, Molybdän und Hafnium bildet ebenfalls die intermetallische Phase γ' - Ni_3Al im γ -Nickel-Mischkristall. Hafnium dient der Korngrenzenverstärkung durch die Ausscheidung von Carbiden. Nach Langzeitauslagerung werden in beiden Werkstoffen sogenannte TCP (Topological Close Packed)-Phasen, wie zum Beispiel die μ -Phase, beobachtet /28/.

Schon nach der gerichteten Erstarrung liegt im einkristallinen Grundwerkstoff CMSX-4 die γ' -Phase in der γ -Matrix vor. Diese wird durch eine geeignete Wärmebehandlung wieder in Lösung gebracht und mit definierten Abkühlgeschwindigkeiten wiederum ausgeschieden /29/. Angestrebt wird ein Volumenanteil der γ' -Phase von 70%, die als gleichmäßig verteilte kubische Ausscheidungen in der γ -Phase vorliegen sollen /27/. Die Kantenlängen der Würfel betragen dann typischerweise 0,5 μm . Die Würfel sind durch feine γ -Kanäle getrennt /30/. Die Flächennormalen der kubischen Ausscheidungen sind in den $\{001\}$ -Ebenen des γ -Mischkristalls ausgerichtet /25/. Die Wärmebehandlung des gegossenen Werkstoffs dient zum einen der gewünschten Ausbildung der Morphologie und Verteilung der γ' -Ausscheidung und zielt zum anderen auf den Ausgleich der Seigerungen über die Dendritenstruktur, der Konzentrationsunterschiede zwischen Dendritenästen und interdendritischen Zonen. Auch nach der Wärmebehandlung verbleiben die bei der dendritischen Erstarrung vorwiegend in den interdendritischen Bereichen entstandenen Mikroporen als nicht zu vermeidende Restporosität im Werkstoff. Ihre Größe und Verteilung kann aber durch die Erstarrungsparameter optimiert werden /25/. Abbildung 6 zeigt die Mikrostruktur von CMSX-4. In einer TEM-Aufnahme (Transmissions-Elektronen-Mikroskopie) sind die γ' -Ausscheidungen in wärmebehandeltem CMSX-4 dargestellt und ein geätzter Längsschliff zeigt die Dendritenstruktur.

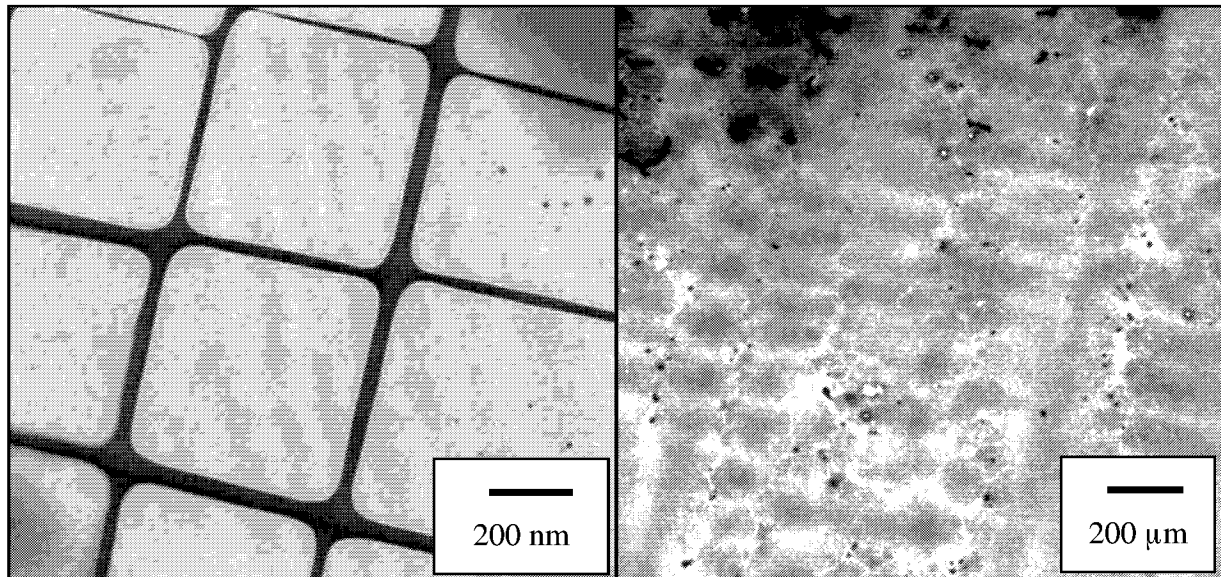


Abbildung 6: Mikrostruktur von wärmebehandeltem CMSX-4, γ' -Ausscheidungen (TEM, Dunkelfeld in (001)-Ebene) (links) und Dendritenstruktur (rechts); /31/

In der polykristallinen Legierung IN 792 CC stellen sich nach der Wärmebehandlung ungleichmäßig bezüglich Größe und Verteilung aus der γ -Matrixphase ausgeschiedene γ' -Phasen ein. Die Größen der γ' -Ausscheidungen liegen bei etwa 1,5 bis 10 µm Durchmesser. Die Geometrie der Ausscheidungen selbst ist in den verschiedenen Gefügebereichen sehr unterschiedlich. Außerdem bilden sich Metall-Carbide in länglicher Geometrie /32/. In Abbildung 7 sind die γ' -Ausscheidungen in der γ -Matrix von IN 792 CC in einer Aufnahme des Rasterelektronen-Mikroskops dargestellt. Nach Langzeitbeanspruchung können TCP-Phasen als platten- oder nadelförmige Ausscheidungen vorliegen /28/.

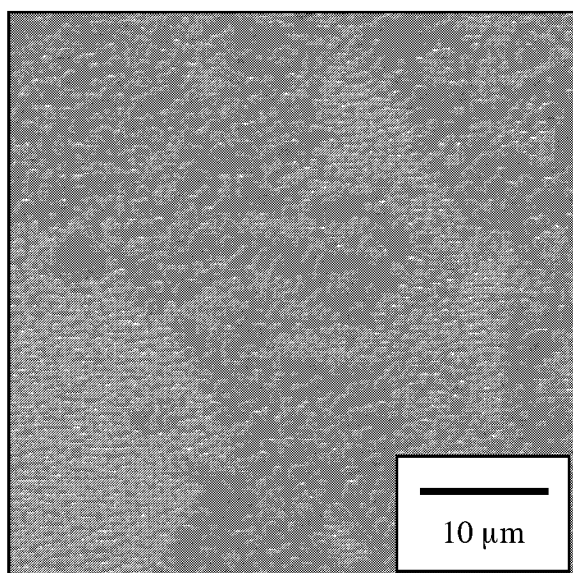


Abbildung 7: Mikrostruktur mit γ' -Ausscheidungen von wärmebehandeltem IN 792 CC, REM, Sekundärelektronen

Elastische Eigenschaften

Die elastischen Eigenschaften globulitisch erstarrter polykristalliner Werkstoffe können durch die Verteilung der Einzelkornorientierungen über alle Kristallrichtungen als isotrop angesehen werden. Dem gegenüber zeigt der einkristallin erstarrte Werkstoff anisotropes elastisches Verhalten. Der Elastizitätsmodul polykristalliner Nickelbasis-Superlegierungen liegt bei etwa 190 GPa bei Raumtemperatur. Die Elastizitätsmoduln der kubisch-flächenzentrierten Einkristalle bei Raumtemperatur sind in $\langle 001 \rangle$ -Richtung 130 GPa, in $\langle 011 \rangle$ -Richtung 220 GPa und etwa 300 GPa in $\langle 111 \rangle$ -Richtung /33/. Der Elastizitätsmodul für die verschiedenen Kristallrichtungen des einkristallinen Werkstoffs CMSX-4 ist in der folgenden Abbildung dargestellt (Abbildung 8) /34/, /21/. Vergleichend sind die elastischen Eigenschaften des stängelkristallin erstarrten Materials IN 792 DS in longitudinaler Wachstumsrichtung und transversaler Richtung aufgeführt /28/.

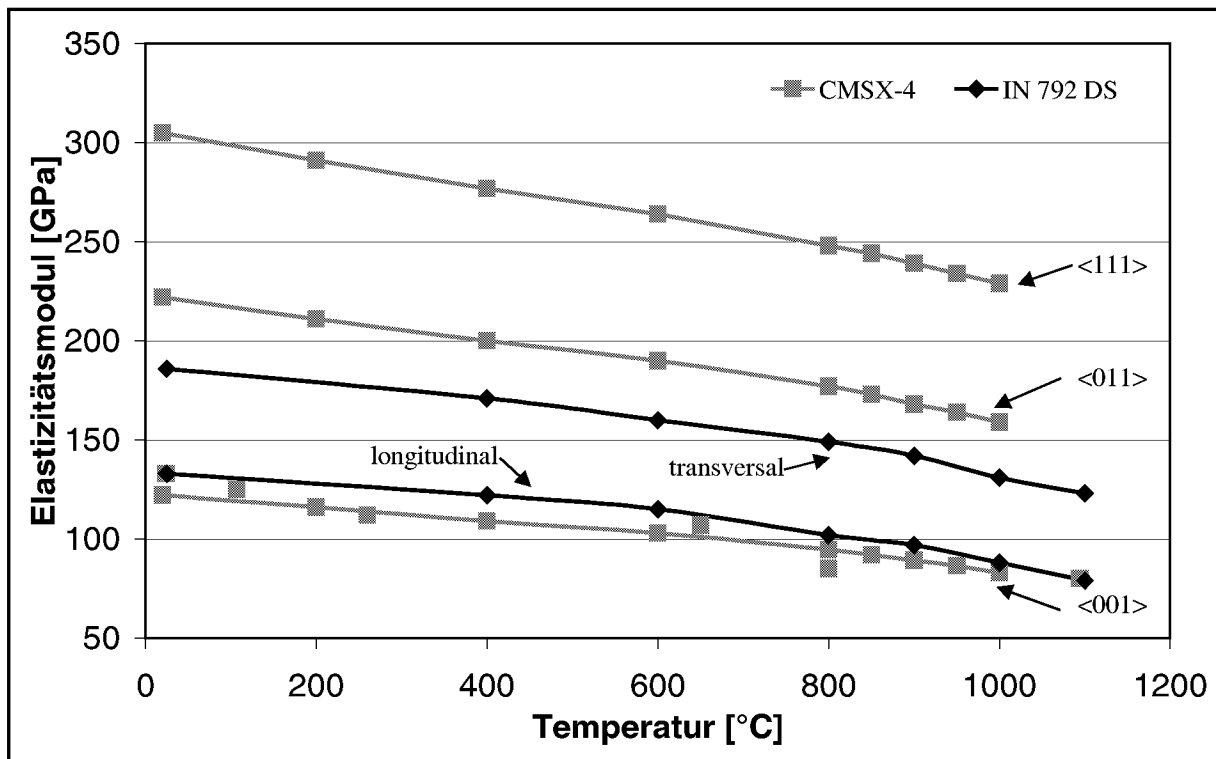


Abbildung 8: Elastizitätsmodul über Temperatur des einkristallinen Werkstoffs CMSX-4 und des stängelkristallinen Werkstoffs IN 792 DS; /21/, /28/ und /34/

Die Querkontraktionszahl von CMSX-4 steigt von Raumtemperatur auf 1000°C leicht an. Es werden Werte für die $\langle 001 \rangle$ -Richtung zwischen 0,36 und 0,39, für die $\langle 011 \rangle$ -Richtung zwischen 0,25 und 0,28 sowie von 0,16 bis 0,19 in der $\langle 111 \rangle$ -Richtung angegeben /21/.

Festigkeit

Die Festigkeitseigenschaften der beiden untersuchten Werkstoffe wie die 0,2%-Dehngrenze und die Zugfestigkeit dokumentieren die Anomalie der Temperaturabhängigkeit der Festigkeitseigenschaften für die durch γ' -Ausscheidungen verfestigenden Werkstoffe. Je nach Anteil der γ' -Phase in der Nickellegierung bleibt mit steigender Prüftemperatur die Festigkeit

bis etwa 700°C nahezu konstant. Im Temperaturbereich zwischen 700 und 900°C wird ein Festigkeitsmaximum festgestellt /35/. In Abbildung 9 sind die 0,2%-Dehngrenze ($R_{p0,2}$) von CMSX-4 mit etwa 70 vol.% γ' -Phase für die <001>-Richtung und von IN 792 DS mit etwa 60 vol.% γ' -Phase in longitudinaler und transversaler Richtung dargestellt /21/, /28/.

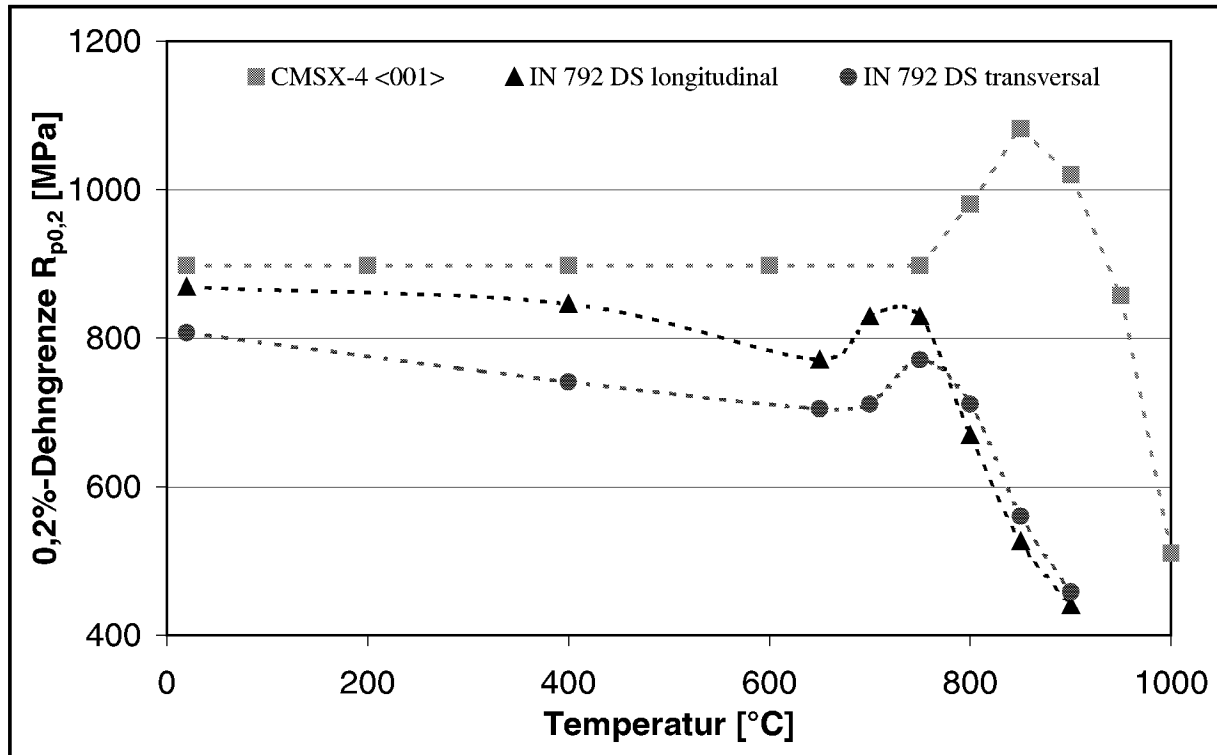


Abbildung 9: 0,2%-Dehngrenze $R_{p0,2}$ über der Temperatur von CMSX-4 (<001>-Richtung) und IN 792 DS (longitudinal und transversal); /21/ und /28/

Zeitabhängige Verformungseigenschaften

Die Entwicklung der gerichtet erstarrten, stängelkristallinen und daraus folgend der einkristallinen Werkstoffe aus den polykristallinen Werkstoffen hat zu einer Steigerung nicht nur der Festigkeitseigenschaften, sondern auch der Kriechbeständigkeit geführt. Durch das Fehlen quer zur Hauptbelastungsrichtung verlaufender Korngrenzen in stängelkristallinen und das vollständige Fehlen von Korngrenzen in einkristallinen Werkstoffen sowie durch die in diesen Werkstoffen vorliegende Verteilung und Form der festigkeitssteigernden γ' -Ausscheidungen konnte die Dehngrenze und die Kriechbeständigkeit entscheidend erhöht werden. Während in IN 738 LC, einem polykristallinen Werkstoff, 45 vol.% der γ' -Ausscheidungen vorliegen, sind es in dem stängelkristallinen IN 792 DS etwa 60 vol.% und im einkristallinen CMSX-4 schon 70 vol.% /36/. Dadurch erhöht sich die Zeitstandfestigkeit für höchste Anwendungstemperaturen einer stängelkristallinen Legierung im Vergleich zum polykristallinen Material um einen Faktor 2 bis 2,5. Das entspricht einer 40°C höheren, zulässigen Einsatztemperatur. Einkristalline Werkstoffe haben sogar eine 5-fach höhere Zeitstandfestigkeit oder bezogen auf die Zeitstandfestigkeit eine 80°C höhere zulässige Einsatztemperatur verglichen mit globulitisch erstarrten Werkstoffen. Das Fehlen jeglicher Korngrenzen erlaubt die Erstellung von

Werkstücken dieser Legierungen ohne Zusätze von Kohlenstoff, Zirkon oder Hafnium. Diese Legierungselemente dienen der Stärkung der Korngrenzen, wirken sich aber bei einkristallinen Werkstoffen möglicherweise ungünstig auf die Zeitstandfestigkeit aus /36/ /37/. In Abbildung 10 sind die minimalen Dehnraten über der Spannung von IN 792 DS für 800 und 900°C in longitudinaler Wachstumsrichtung sowie von CMSX-4 für 800 und 950°C in <001>-Orientierung dargestellt /27/, /28/.

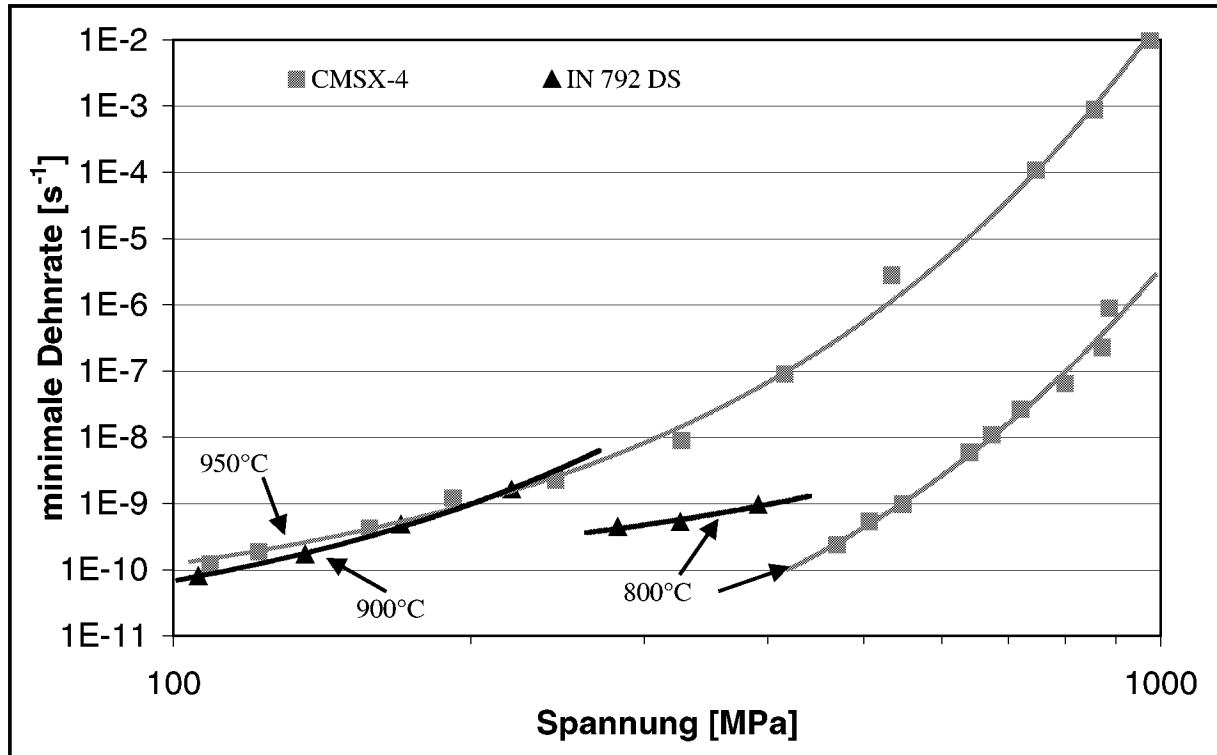


Abbildung 10: Minimale Dehnraten über Spannung von CMSX-4 (<001>-Richtung) und IN 792 DS (longitudinale Richtung); /27/ und /28/

Für die Kriechfestigkeit der γ' -ausscheidenden Nickelbasislegierungen ist die Fehlpassung δ der Gitterkonstanten a_γ der γ -Matrix und $a_{\gamma'}$ der γ' -Phase von Bedeutung, die abhängig von der chemischen Zusammensetzung der Legierung sind. Die Fehlpassung ist definiert als:

$$\delta = \frac{2 \cdot (a_{\gamma'} - a_\gamma)}{a_{\gamma'} + a_\gamma} \quad \text{Gleichung 21}$$

Die Entwicklung der Dehnraten im Verlauf der Kriechverformung des Werkstoffs CMSX-4 bei Temperaturen um 950°C ist durch einen kurzen transienten Bereich absinkender Dehnraten mit geringen Verformungen gekennzeichnet. In diesem primären Kriechbereich konzentriert sich die Verformung auf die Ausbildung von Versetzungsnetzwerken in den γ -Kanälen /38/. Die Kriechverformung erreicht dann eine minimale Dehnraten, die mit wachsender Kriechdehnung über einen langen Verformungsbereich leicht ansteigt. Dieser Anstieg der Dehnraten wird mit der Ausbildung einer γ' -Floßstruktur in Verbindung gebracht. Der Spannungsexponent der minimalen Dehnraten nach Norton (Gleichung 15) von <001>-orientierten Proben aus CMSX-4 beträgt bei 950°C etwa 5,8. bis 8,8 /39/.

3.2.2 Metallische Korrosionsschutzschicht

Die hier betrachteten Korrosionsschutzschichten vom Typ MCrAlY enthalten neben ihren Hauptbestandteilen, Nickel oder Kobalt beziehungsweise einer Kombination aus beiden, typischerweise etwa 17 bis 21% Chrom, 8 bis 14% Aluminium und 0,5% Yttrium. Weitere Legierungselemente sind Tantal, Titan oder Molybdän /40/. Als reaktives Element zur Verbesserung der Oxidationseigenschaften dient das in geringen Konzentrationen eingesetzte Yttrium, daneben sind geringere Gehalte von Hafnium oder Zirkonium /41/ und neuerdings auch Rhenium gebräuchlich. Für MCrAlY-Legierungen ergeben sich vier mögliche Phasenbestandteile,

- γ -Nickel als kubisch-flächenzentrierter Mischkristall,
- α -Chrom als kubisch-raumzentrierter Mischkristall,
- β -NiAl als kubisch-raumzentrierte, in B2-Struktur geordnete intermetallische Phase und
- γ' -Ni₃Al als kubisch-flächenzentrierte, in L1₂-Struktur geordnete intermetallische Phase.

Die ternären Phasendiagramme für das System Ni-Cr-Al bei 850 und 1000°C sind in Abbildung 11 dargestellt.

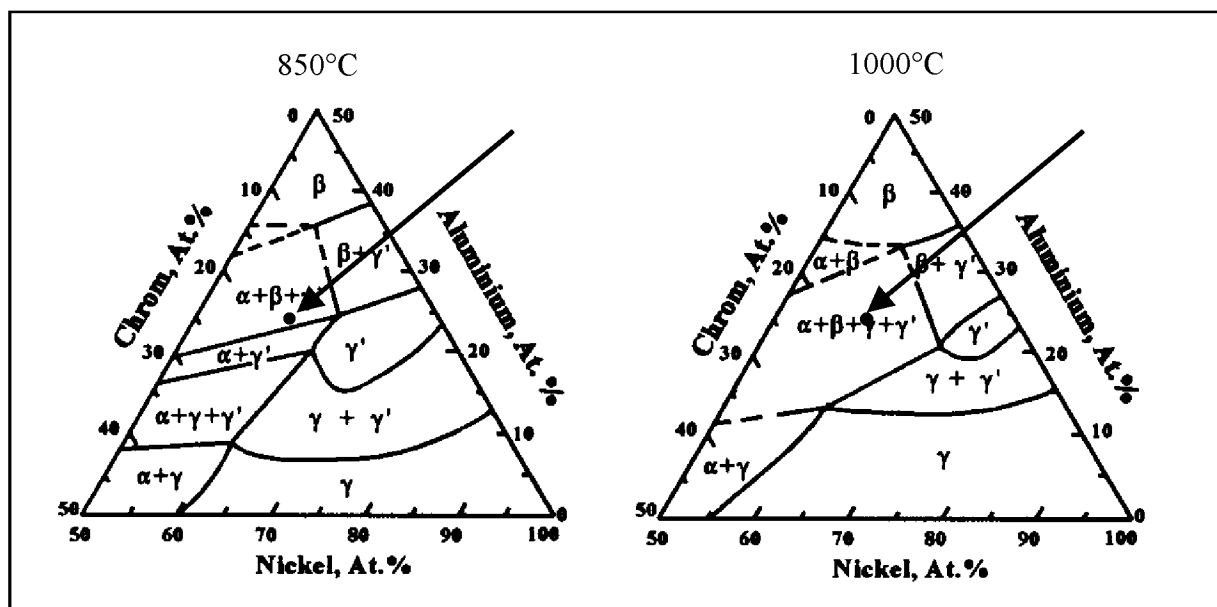


Abbildung 11: Ternäre Phasendiagramme des Systems Ni-Cr-Al für 850 und 1000°C /40/

Die durch die Wärmebehandlung bestimmte Phasenzusammensetzung von MCrAlY-Legierungen kann von den in den Phasendiagrammen dargestellten Gleichgewichtsphasen abweichen. Zur Bestimmung der Gleichgewichtsphasen aus ternären Phasendiagrammen des Systems Ni-Cr-Al ist es wegen der Ähnlichkeit ihres Legierungsverhaltens üblich, Tantal, Titan oder Molybdän als Aluminium-Ersatz und Kobalt als Nickel-Ersatz anzusehen /40/. Die Lage der in dieser Arbeit verwendeten Legierung (entsprechend 69% Ni, 17% Cr, 14% Al in Gewichtsprozent) ist als Punkt im Phasengebiet $\alpha+\beta+\gamma$ bei 850°C beziehungsweise $\alpha+\beta+\gamma+\gamma'$ bei 1000°C eingezeichnet.

Nach dem Plasmaspritzprozess weisen die Korrosionsschutzschichten noch eine geringe Porosität von etwa 3% mit mittleren Porendurchmessern von 20 μm auf /11/. Einzelne nicht aufgeschmolzene Spritzpartikel können in der Schicht eingebunden sein. Bedingt durch Konzentrationsunterschiede und massive Abkühlungsgradienten können neben großen sphärischen auch lange, nadelförmige Partikel aus β -NiAl in der γ -Matrix vorliegen /19/. Nach der Wärmebehandlung, die aus einer Diffusionsglühung und einer Ausscheidungsglühung für den Grundwerkstoff besteht, wird das Gefüge der Schichten als gleichmäßig homogenisiert beschrieben. Die Struktur ist vorwiegend zweiphasig, bestehend aus feinen β -NiAl- und γ -Nickel-Mischkristall-Partikeln. In der γ -Phase können zudem feinste γ' -Ni₃Al-Ausscheidungen mit Durchmessern um 0,05 μm auftreten /42/. Weitere vorhandene Phasen sind Y₂O₃, das bevorzugt in der γ - und γ' -Phase entsteht sowie Chromcarbide M₂₃C₆ /19/. An der Grenzfläche zum Nickelbasis-Grundwerkstoff bildet sich eine Interdiffusionszone bei der Wärmebehandlung aus, die sich bei weiterer Hochtemperaturbeanspruchung vergrößert /19/. Ein Beispiel für eine Mikrostruktur einer MCrAlY-Legierung mit der Zusammensetzung 48,3% Ni, 20,3% Co, 17,3% Cr, 13,6% Al, 0,5% Y in Gewichtsprozent nach zweistufiger Wärmebehandlung und die Interdiffusionszone dieser Beschichtung auf CMSX-4 ist in Abbildung 12 dargestellt.

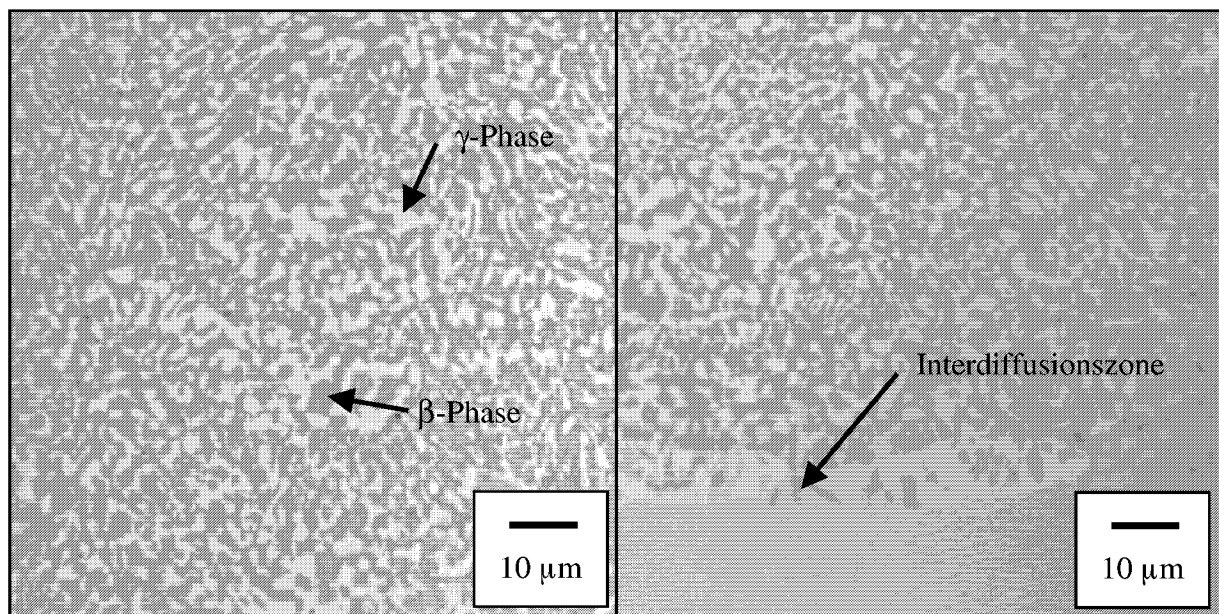


Abbildung 12: Mikrostruktur einer wärmebehandelten NiCoCrAlY-Legierung (links) und Interdiffusionszone zu CMSX-4 nach Wärmebehandlung (rechts)

Durch den Konzentrationsausgleich mit dem Grundwerkstoff kann es hier zur Bildung anderer Phasen und Phasenverteilungen als in der Schicht selbst kommen. An der Oberfläche der Korrosionsschutzschicht bildet sich bei Hochtemperatureinsatz unter atmosphärischen Bedingungen eine Oxidschicht, die vorwiegend aus Al₂O₃ und Cr₂O₃ bestehen kann. Angestrebt ist die Bildung einer stabilen Oxidschicht aus α -Al₂O₃. Durch den Verbrauch an

Aluminium bei der Oxidbildung entsteht unterhalb der Oxidschicht eine an der aluminiumreichen β -Phase verarmte Zone /41/.

Elastische Eigenschaften

Bei Raumtemperatur weisen MCrAlY-Legierungen einen Elastizitätsmodul im Bereich von 150 bis 190 GPa auf. Die Elastizitätsmoduln der einkristallinen β -Phase NiAl liegen zwischen 100 GPa in $\langle 001 \rangle$ - und 290 GPa in $\langle 111 \rangle$ -Richtung /43/. Der Elastizitätsmodul als Funktion der Temperatur ist für drei NiCoCrAlY-Schutzschichten mit unterschiedlichen Zusammensetzungen in Abbildung 13 dargestellt /44/, /10/, /45/.

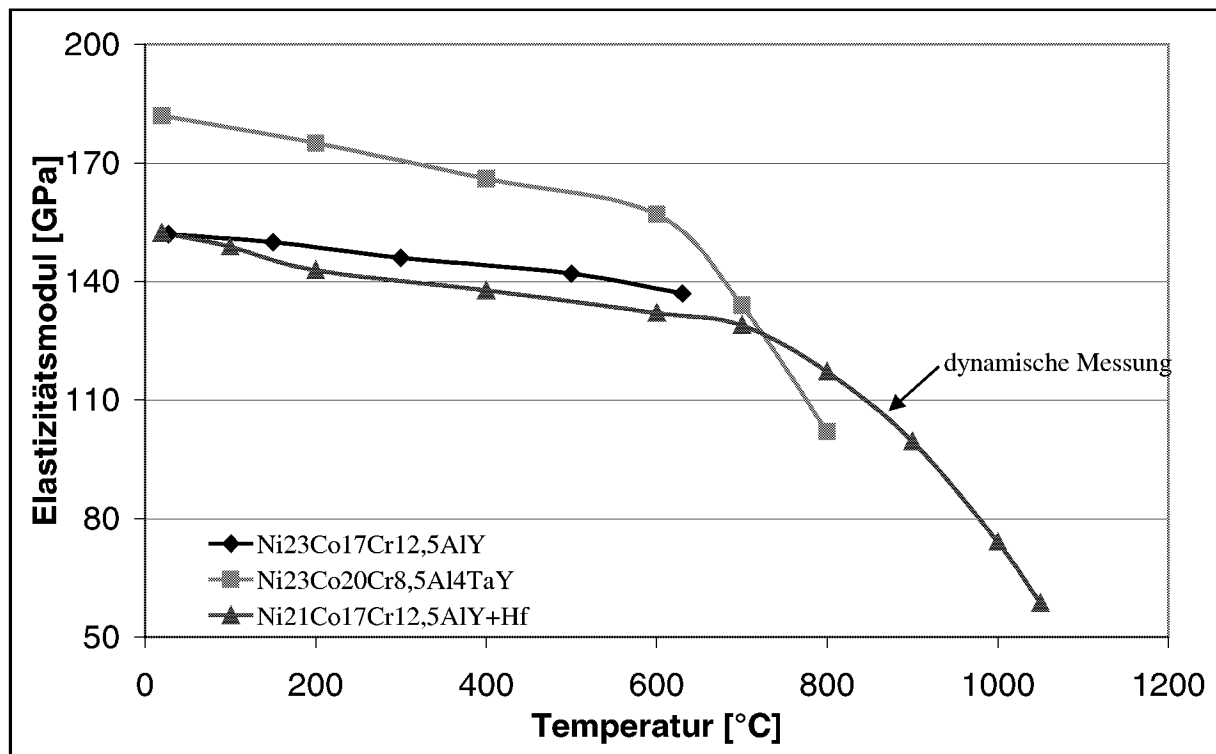


Abbildung 13: Elastizitätsmodul über der Temperatur einiger NiCoCrAlY-Legierungen; /44/, /10/ und /45/

Die Messwerte für den Elastizitätsmodul hängen außer von der Zusammensetzung der Legierungen auch von der verwendeten Messmethode ab. Die als dynamische Messung gekennzeichnete Kurve wurde mittels der dynamischen Resonanz-Methode nach Förster /46/ aufgenommen /45/. Die beiden anderen Datensätze wurden aus statischen Zugversuchen ermittelt /44/, /10/.

Festigkeit

MCrAlY-Korrosionsschutzschichten zeigen ein ausgeprägtes spröde-duktilen Übergangsverhalten im Temperaturbereich von 500 bis 900°C. Die Festigkeitskennwerte sinken vergleichsweise leicht bis etwa 500°C und beginnen bei höheren Temperaturen stark abzufallen. Die Zähigkeitskennwerte beginnen in diesem Temperaturbereich zu steigen /43/, /49/, /47/. In Abbildung 14 sind die Festigkeits- und Zähigkeitskennwerte, die Zugfestigkeit (R_m),

die 0,2%-Dehngrenze ($R_{p0,2}$) sowie die Bruchdehnung (A) und die Brucheinschnürung (Z) einer NiCoCrAlY-Legierung mit der Zusammensetzung von 48,3% Ni, 20,3% Co, 17,3% Cr, 13,6% Al, 0,5% Y in Gewichtsprozent aufgetragen /11/.

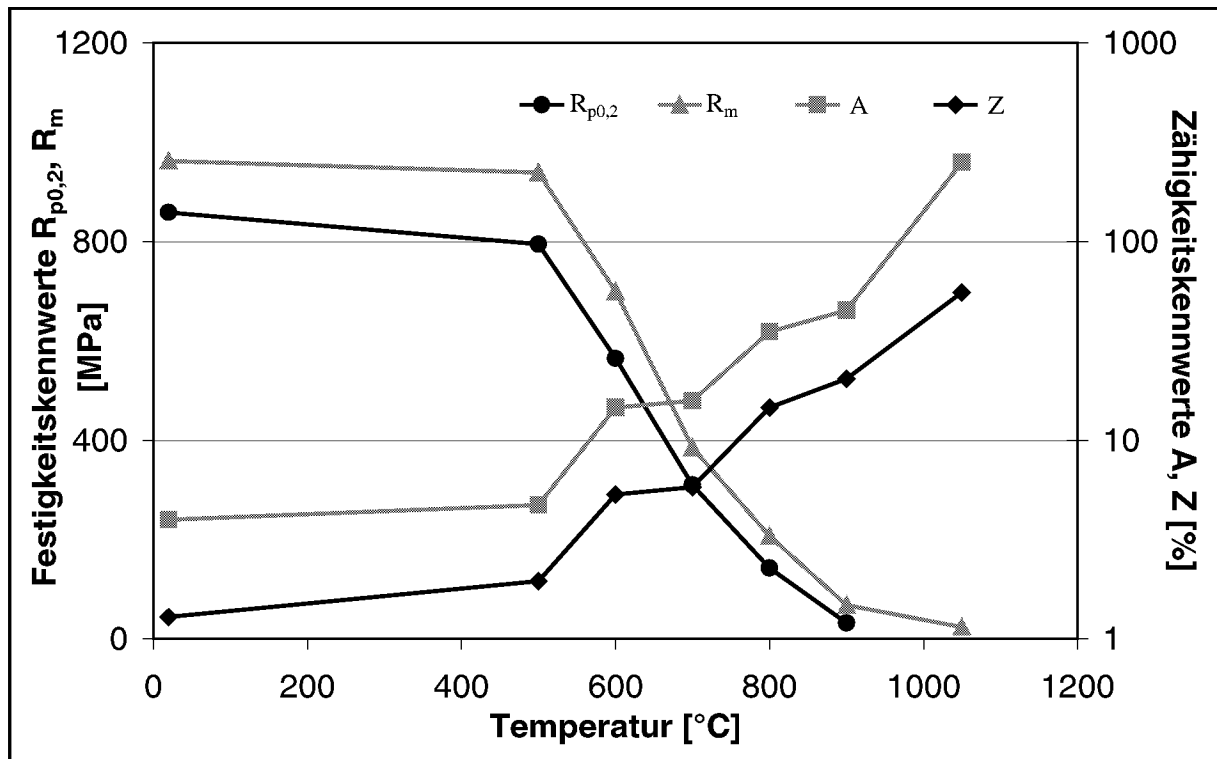


Abbildung 14: Festigkeitskennwerte R_m und $R_{p0,2}$ und Zähigkeitskennwerte A und Z über der Temperatur einer NiCoCrAlY-Legierung; /11/

Die Definition der Spröd-Duktil-Übergangstemperatur ist in der Literatur nicht einheitlich dargestellt. Als maßgebliche Temperatur zur Bestimmung dieses Übergangs wird teilweise ein Temperaturbereich um den Wendepunkt der Kurve der Festigkeitskennwerte angegeben /47/ oder es wird der Temperaturbereich bestimmt, in dem die Festigkeitskennwerte nachzugeben beginnen /23/, /11/, /43/. Ferner kann die Übergangstemperatur durch den Anstieg der Bruchdehnungen der Schicht definiert werden /48/. Aus der Auftragung in Abbildung 14 lässt sich also die Übergangstemperatur als Beginn der Änderung des Verformungsverhaltens bei ungefähr 500°C festlegen. Nach der Definition als Wendepunkt der Kurve ergibt sich der Temperaturbereich von 650 bis 750°C. Bei hohen Temperaturen bis 1000°C wird von Bruchdehnungen >100% für eine CoCrAlY-Legierung /47/ oder bei einer Temperatur von 800°C von Bruchdehnungen bis 40% für eine NiCoCrAlY-Legierung /10/ berichtet.

Zeitabhängiges Verformungsverhalten

In Abbildung 15 sind die minimalen Dehnraten über der Spannung einiger MCrAlY-Legierungen für den Temperaturbereich von 600 bis 1050°C dargestellt. Diese Daten wurden aus Zugversuchen für eine NiCoCrAlY- /11/ und eine CoCrAlY-Legierung /49/ sowie aus Druckversuchen für eine NiCrAlY-Legierung /40/ ermittelt. Die untersuchten Proben sind aus

plasmagespritzten Korrosionsschutzschichten von mehreren Millimetern Dicke hergestellt worden.

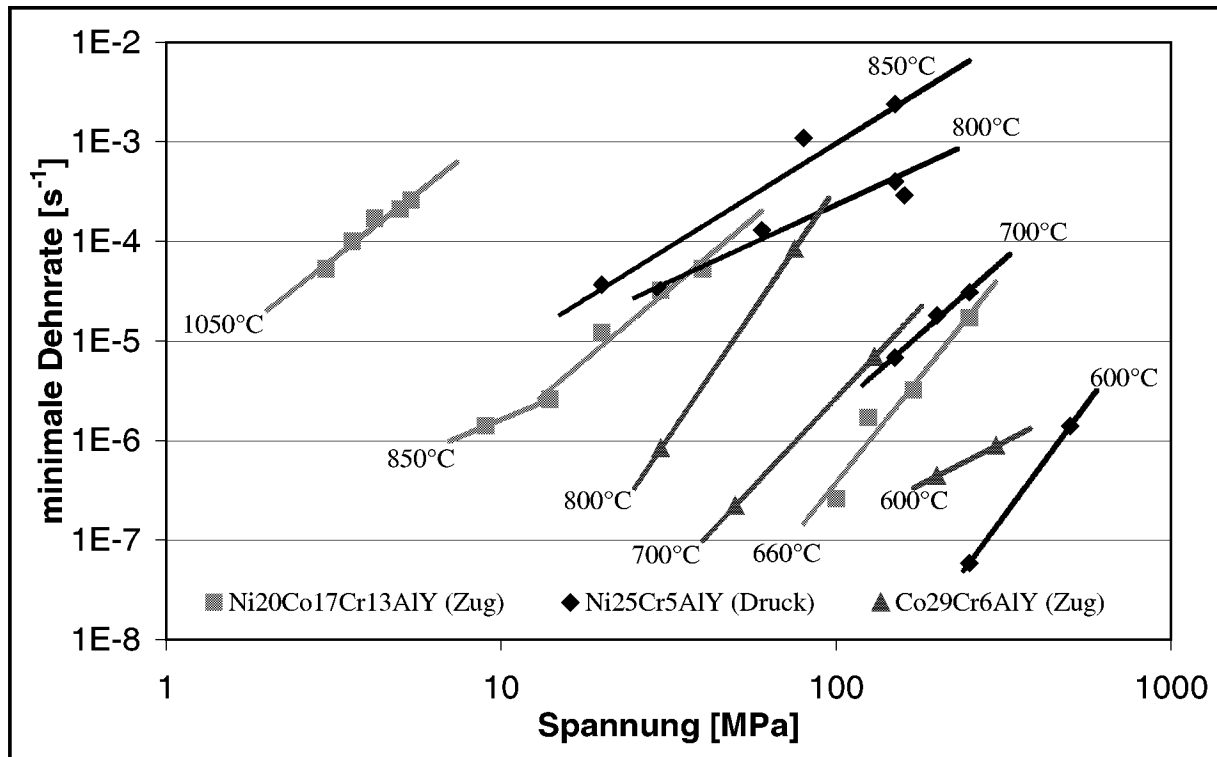


Abbildung 15: Minimale Dehnrate über der Spannung dreier MCrAlY-Legierungen; /11/, /40/ und /49/

Aus den Kriechdaten der NiCoCrAlY-Legierung sind Aktivierungsenergien für die Kriechverformung (Gleichung 16) ermittelt worden. Zwischen 660 und 850°C ergab sich eine Aktivierungsenergie von 290 kJ/mol, zwischen 850 und 1050°C ein Wert von 120 kJ/mol. Bei niedrigeren Temperaturen bis 850°C zeigt die Dehnrate eine Spannungsabhängigkeit mit einem Spannungsexponenten der minimalen Dehnrate nach Gleichung 15 von $n \approx 4$ /11/. Bei höheren Temperaturen ist der Spannungsexponent niedriger. Für verschiedene MCrAlY-Legierungen ist superplastisches Verhalten bei höheren Temperaturen dokumentiert worden /40/, /49/, /50/.

3.2.3 Keramische Wärmedämmschicht

Keramische Wärmedämmschichten werden mittels APS auf die raue Oberfläche der Korrosionsschutzschicht aufgespritzt oder im EB-PVD-Verfahren aus der Dampfphase auf einer sehr glatten Oberfläche abgeschieden. Diese Literaturübersicht konzentriert sich auf plasmagespritzte Wärmedämmschichten aus Zirkonoxid (ZrO₂) mit 4-4,5 mol% (7 bis 8 Gew.%) Yttriumoxid (Y₂O₃).

Reines Zirkondioxid (ZrO₂) tritt in drei unterschiedlichen Kristallmodifikationen auf. Bei Raumtemperatur besteht eine monokline Modifikation, die bei der Abkühlung aus der tetragonalen Kristallstruktur entsteht. Bei Temperaturen oberhalb von 2370°C existiert eine kubische Phase. Der Schmelzpunkt liegt bei 2680°C. Die monokline Phase bildet sich durch

martensitische Umwandlung der tetragonalen Gitterstruktur bei Temperaturen um 1170°C, womit eine Volumenvergrößerung von 3 bis 5% einhergeht /51/. Um diese Volumenzunahme durch die Bildung der monoklinen Phase zu unterdrücken, wird das Zirkonoxid mit Oxiden, wie Yttriumoxid (Y_2O_3), die die tetragonale und kubische Phase stabilisieren, dotiert. Diese Legierungszusätze bewirken aufgrund unterschiedlicher Ionenradien eine Verspannung des Kristallgitters, die eine Umwandlung der Gitterstruktur behindert oder unterdrückt /51/. In Abbildung 16 ist das Phasendiagramm $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ für Yttriumoxid-Gehalte bis 10 mol% (17 Gew.%) dargestellt.

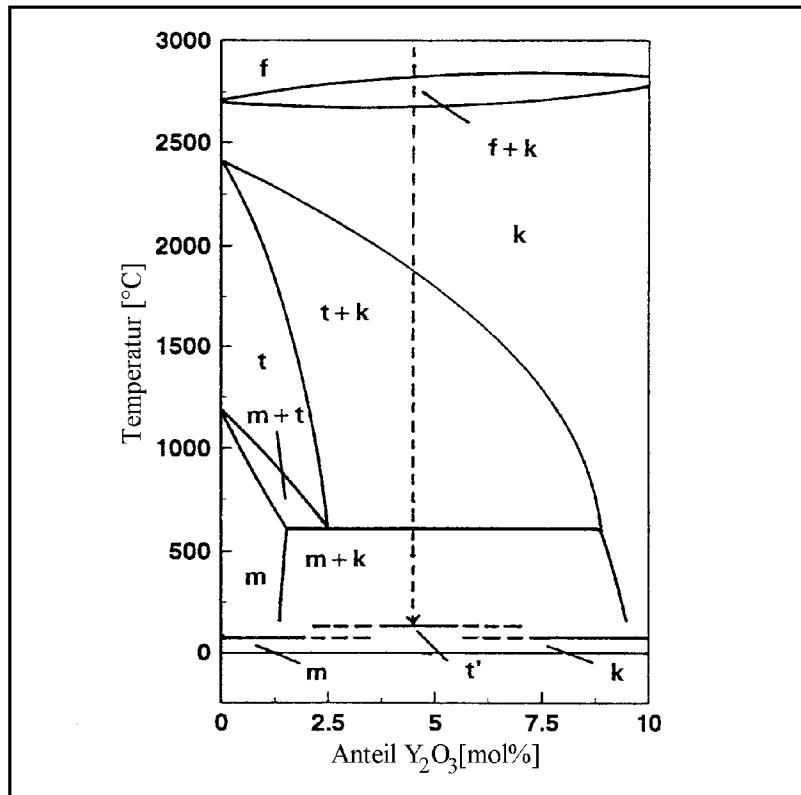


Abbildung 16: Phasendiagramm des Systems $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$; /51/

Bei vollstabilisiertem Zirkonoxid ab etwa 8 mol% (14 Gew.%) Y_2O_3 ist die Entstehung der tetragonalen und monoklinen Phase völlig unterdrückt. Auch bei Raumtemperatur liegt eine rein kubische Phase vor. Teilstabilisiertes Zirkonoxid etwa zwischen 3 und 8 mol% (5 und 14 Gew.%) Y_2O_3 lässt eine teilweise Ausscheidung der tetragonalen Phase zu. In geringen Anteilen kann es zur Umwandlung in die monokline Kristallstruktur kommen. Unterhalb von 8 mol% (14 Gew.%) Yttriumoxid besteht bei hohen Abkühlgeschwindigkeiten, wie sie beim Plasmaspritzen auftreten, die Möglichkeit, dass die metastabile tetragonale t' -Phase vorliegt. Diese an Y_2O_3 übersättigte Phase entsteht bei Abschreckung aus dem kubischen Phasengebiet, wenn die Diffusion zur Bildung der Gleichgewichtsphasen unterdrückt wird. Sie wandelt sich im Gegensatz zur tetragonalen Gleichgewichtsphase bei weiterer Abkühlung nicht in die monokline Kristallmodifikation um /52/. Neben der t' -Phase finden sich nur sehr kleine Anteile des kubischen und des yttriumarmen tetragonalen Kristalls /53/.

Plasmagespritzte Wärmedämmschichten zeigen einen lamellaren Aufbau bestehend aus abgeflachten Fladen mit interner kolumnarer Struktur. Diese Fladen entstehen aus dem Auftreffen von Tropfen des im Plasmastrahl aufgeschmolzenen Sprühguts. Die laterale Ausdehnung der Fladen in der Schichtebene liegt zwischen 20 und 100 μm , die Dicke beträgt bis zu 20 μm /53/. Die Bruchflächen der Fladenstruktur einer plasmagespritzten Wärmedämmschicht parallel und senkrecht zur Spritzrichtung sind in Abbildung 17 dargestellt.

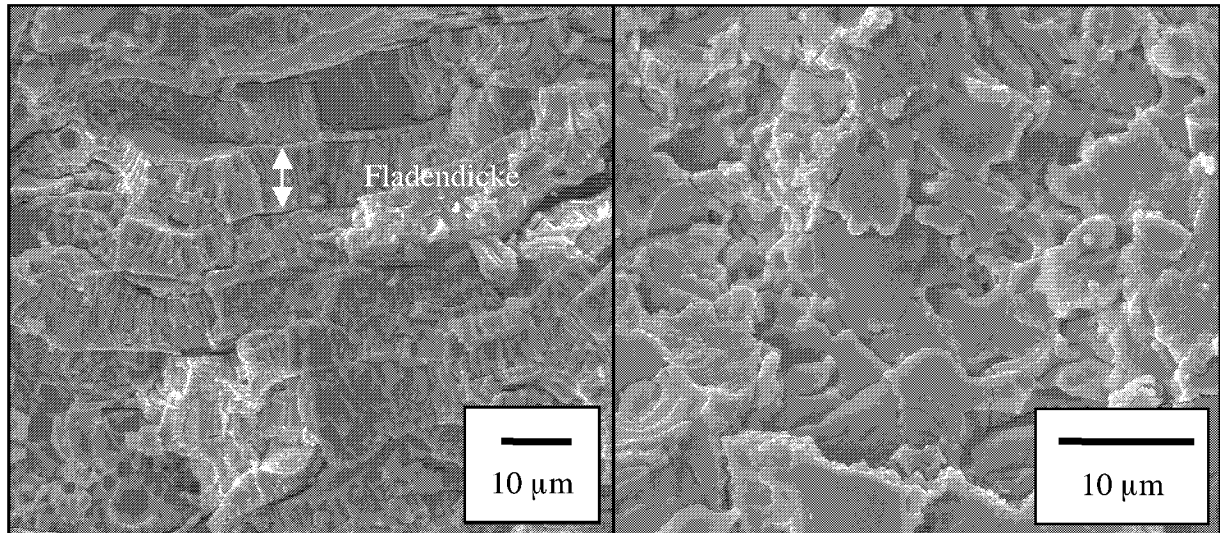


Abbildung 17: Bruchflächen einer plasmagespritzten Wärmedämmschicht senkrecht (links) und parallel (rechts) zur Spritzrichtung; /54/

Zwischen den Spritzfladen sind durch unvollständige Benetzung der Flächen beim Spritzvorgang lamellare Mikroporen und Separationen mit Spaltweiten von 0,1 bis 0,5 μm entstanden. Unter Umständen besteht nur eine Kontaktfläche der Fladen von etwa 20% ihrer Außenfläche /55/. Wo nicht vollständig oder gar nicht vom Plasmastrahl aufgeschmolzene Spritzpartikel in die Schicht eingelagert sind, können sich Fehlstellen im Schichtaufbau befinden, welche als Makroporen zwischen 3 und 10 μm Größe in Erscheinung treten /56/. Im Inneren zeigen die Fladen eine kolumnare Kornstruktur, die ausgehend von der Oberfläche parallel zur Spritzrichtung ausgerichtet ist. Diese kolumnaren Körner folgen bei ihrem Wachstum dem Temperaturgradienten beim Spritzprozess /56/. Die parallel zur Erstarrungsrichtung gewachsenen Körner haben einen Durchmesser von etwa 0,1 bis 0,5 μm /57/, /53/. Innerhalb der Fladen befinden sich sphärische Mikroporen von 1 bis 3 μm Größe, die beim Erstarrungsprozess des Spritzgutes als Schrumpflunker entstanden sind. Durch die Kristallisation entstehen feinstverteilte Poren auf interlamellaren Grenzflächen. Während der weiteren Abkühlung entstehende Eigenspannungen in den erstarrten Spritzpartikeln werden teilweise durch die Bildung von Rissen abgebaut. Diese verlaufen entlang der kolumnaren Korngrenzen und senkrecht zur Schichtoberfläche /56/. Es besteht ein zusammenhängendes offenporiges Netzwerk dieser feinen Risse innerhalb der Fladen senkrecht zur Schichtoberfläche mit Rissbreiten zwischen 10 und mehreren 100 nm /52/. Von diesen feinen Rissen unterscheiden sich größere Risse, die sogenannten Makrorisse, die durch veränderte Spritzparameter, vor allem durch die Substrat-

temperatur bei der Beschichtung, in die Schicht eingebracht werden können. Diese Risse sind prozessbedingte Segmentierungsrisse mit Breiten im Mikrometer-Bereich. Sie verlaufen senkrecht zur Schichtoberfläche häufig durch die komplette Schicht und teilen die Schicht in größere Segmente. /52/.

Bei Auslagerung bei ausreichend hohen Temperaturen ist die t' -Phase teilweise in die t -Phase umwandlungsfähig. Jedoch finden sich auch nach 100 Stunden bei 1400°C nur sehr geringe Anteile der tetragonalen Gleichgewichtsphase /57/. Durch Auslagerung bei hohen Temperaturen kann es zum Kornwachstum der Kolumnen kommen. Auch wird von sehr feinen Ausscheidungen, der t'' -Phase, berichtet, die als Phase mit hohen Yttriumoxid-Gehalten aus der t' -Phase ausscheiden kann. Während bei Temperaturen über 1200°C die Entstehung von kubischen und tetragonalen Gleichgewichtsphasen vorherrscht, entstehen bei Temperaturen zwischen 1100 und 1200°C geringe Anteile der t'' -Phase /57/.

Elastische Eigenschaften

In der nachfolgenden Übersicht werden die elastischen Eigenschaften plasmagespritzten Zirkonoxids vorgestellt. Die Elastizitätsmoduln plasmagespritzter Wärmedämmschichten bei Raumtemperatur sind in einer großen Streubreite von 10 bis 70 GPa in der Literatur zu finden /58/, /59/. Die für plasmagespritzte Wärmedämmschichten ermittelte Querkontraktionszahl ν liegt bei 0,145 /60/. Der Elastizitätsmodul dicht gesinterter Zirkonoxidkeramiken verschiedener chemischer Zusammensetzungen bei Raumtemperatur wird dagegen mit etwa 205 GPa angegeben /61/. Die Querkontraktionszahl ν dieser gesinterten Keramiken liegt zwischen 0,2 und 0,3, für viele Materialien eher unter 0,25 /62/.

Die im Schrifttum angegebenen sehr unterschiedlichen Elastizitätsmoduln für plasmagespritzte Wärmedämmschichten können bedingt sein durch unterschiedliche Messmethoden, die unterschiedliche Dichte der heterogenen Schichtstruktur oder eine unterschiedliche Vorgeschichte. Besonderer Einfluss ist einer Wärmebehandlung zuzuschreiben. In Abbildung 18 sind die Elastizitätsmoduln bei Raumtemperatur von plasmagespritzten Wärmedämmschichten aus 4 bis 4,5 mol% (7 bis 8 Gew.%) Y_2O_3 - ZrO_2 mit Schichtporositäten von etwa 15% für verschiedene Untersuchungsmethoden aufgeführt.

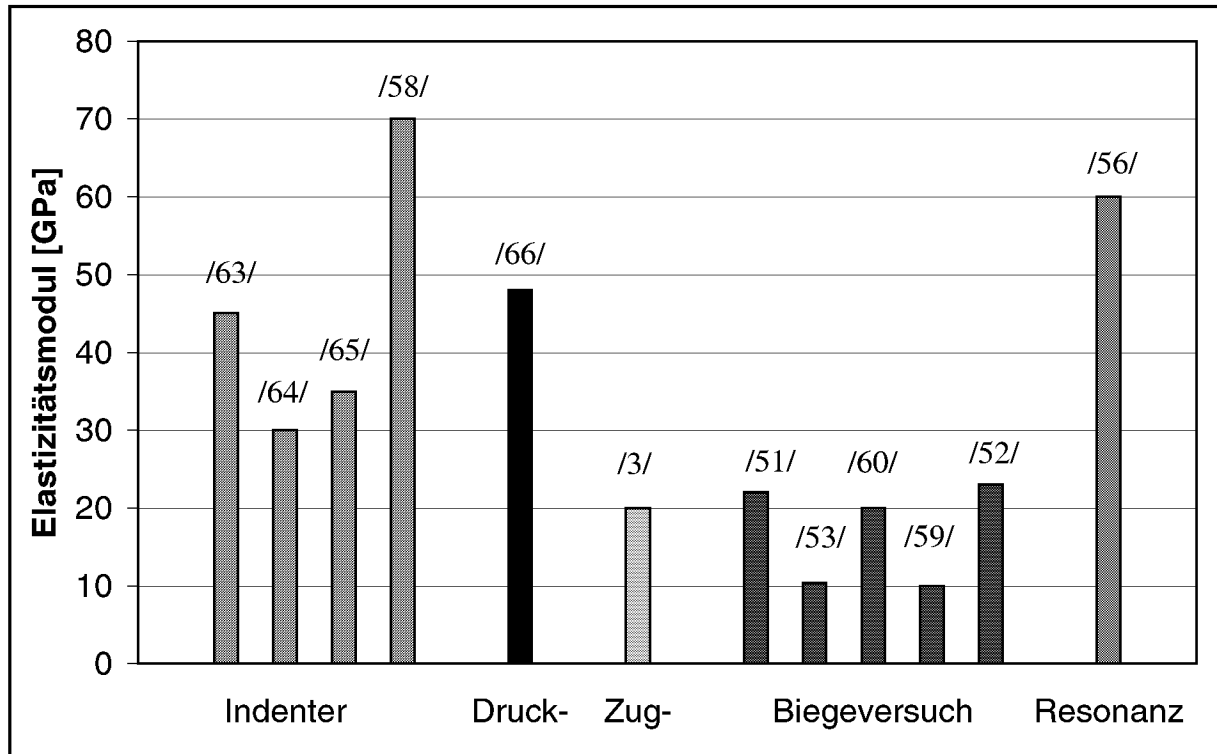


Abbildung 18: Elastizitätsmodul bei Raumtemperatur für 4-4,5 mol% (7-8 Gew.%) Y_2O_3 - ZrO_2 mit etwa 15% Porosität mit verschiedenen Untersuchungsmethoden; /3/, /51/ bis /53/, /56/ und /58/ bis /66/

Indenter-Versuche sind von Basu /63/ und Pajares /64/ an gelösten Schichten und von Singh /65/ und Zhu /58/ am Schichtverbund durchgeführt worden. Wesling /66/ untersuchte zylindrische Hohlproben in Druckversuchen und DeMasi /3/ führte Zugversuche an Vollproben durch. In Biegeversuchen wurden mit dynamischen Drei-Punkt-Biegeversuchen (DMA, Dynamisch-Mechanische Analysen) von Mannsmann /51/ und von Thurn /53/ gelöste Schichten und von Szücs /52/ Schichtverbunde untersucht, während die Ergebnisse von Fredin /60/ in statischen Vier-Punkt-Biegeversuchen und von Thompson /59/ durch Biegeversuche an Kragbalken-Proben ermittelt worden sind. Izquierdo /56/ untersuchte den Schichtverbund mit der Resonanz-Methode. Aus der Zusammenstellung in Abbildung 18 geht hervor, dass die in Indenter- und Druckversuchen sowie nach der dynamischen Resonanzmethode ermittelten Elastizitätsmoduln tendenziell größer sind als die Werte, die in Zug- und Biegeversuchen ermittelt worden sind. Die Ergebnisse streuen allerdings auch innerhalb einer Untersuchungsmethode noch um mehr als den Faktor 2, zum Beispiel zwischen 30 und 70 GPa bei den Indenter-Versuchen /64/, /58/ oder zwischen 10 und 23 GPa in den Biegeversuchen /52/, /59/. Es müssen daher verschiedene Einflüsse im Zusammenhang mit der Messmethodik berücksichtigt werden /54/, deren Auswirkung auf den Elastizitätsmodul qualitativ dargestellt werden soll.

Gelöste Schicht oder Schichtverbund

Messungen des Elastizitätsmoduls am Schichtverbund ergeben tendenziell höhere Werte als an gelösten Schichten, wie in den Ergebnissen der Indenter-Versuche von Duan /67/ mit 59 GPa an der gelösten Schicht und 70 GPa am Verbund erkennbar wird. Die gleiche Tendenz lässt sich aus den Ergebnissen der Indenter-Versuche an gelösten Schichten von Basu /63/ und Pajares /64/ und am Schichtverbund von Singh /65/ und Zhu /58/ in Abbildung 18 ablesen.

Belastung unter Zug- oder Druckspannung

Der Einfluss der Belastungsrichtung ist in der Literatur widersprüchlich dargestellt. Cruse /68/ belegt an Versuchen unter Zug- und Druckspannung, dass sich bei Messungen des Elastizitätsmoduls unter Zugspannungen höhere Werte ergeben, während Steinbrech /54/ generell von höheren Werten bei Messung unter Druckspannung ausgeht.

Lokale oder globale Messung

Wird bei einer lokalen Messung nur ein kleines Volumen zur Messung erfasst, ergeben sich qualitativ höhere Werte des Elastizitätsmoduls als in globalen Messungen an großen Volumen. Indenter-Versuche erfassen nur ein kleines Volumen und liefern höhere Werte des Elastizitätsmoduls als Untersuchungsmethoden wie die Biegeversuche oder Zugversuche, die große Volumen zur Messung aktivieren.

Belastung in-plane oder out-of-plane

Der Einfluss der Lage der Messung relativ zur anisotropen Schichtstruktur zeigt, dass die Elastizitätsmoduln in-plane, also senkrecht zur Beschichtungsrichtung und parallel zu den Fladen, stets größer sind als die Werte der Elastizitätsmoduln bei einer Belastung der Probe out-of-plane zur Schichtstruktur. Dazu sind Indenter-Versuche von Duan /67/ und Untersuchungen mit der dynamischen Resonanzmethode von Izquierdo /56/ durchgeführt worden, die beide einen signifikant höheren Elastizitätsmodul für Versuche mit einer Belastungsrichtung in-plane ergaben.

Zur Erörterung der Auswirkungen der inhomogenen Schichtstruktur ist in Abbildung 19 der Einfluss der Dichte auf den Elastizitätsmodul bei Raumtemperatur von plasmagespritzten Schichten aus 4 bis 4,5 mol% (7 bis 8 Gew.%) $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ als Abhängigkeit von der Porosität aufgetragen.

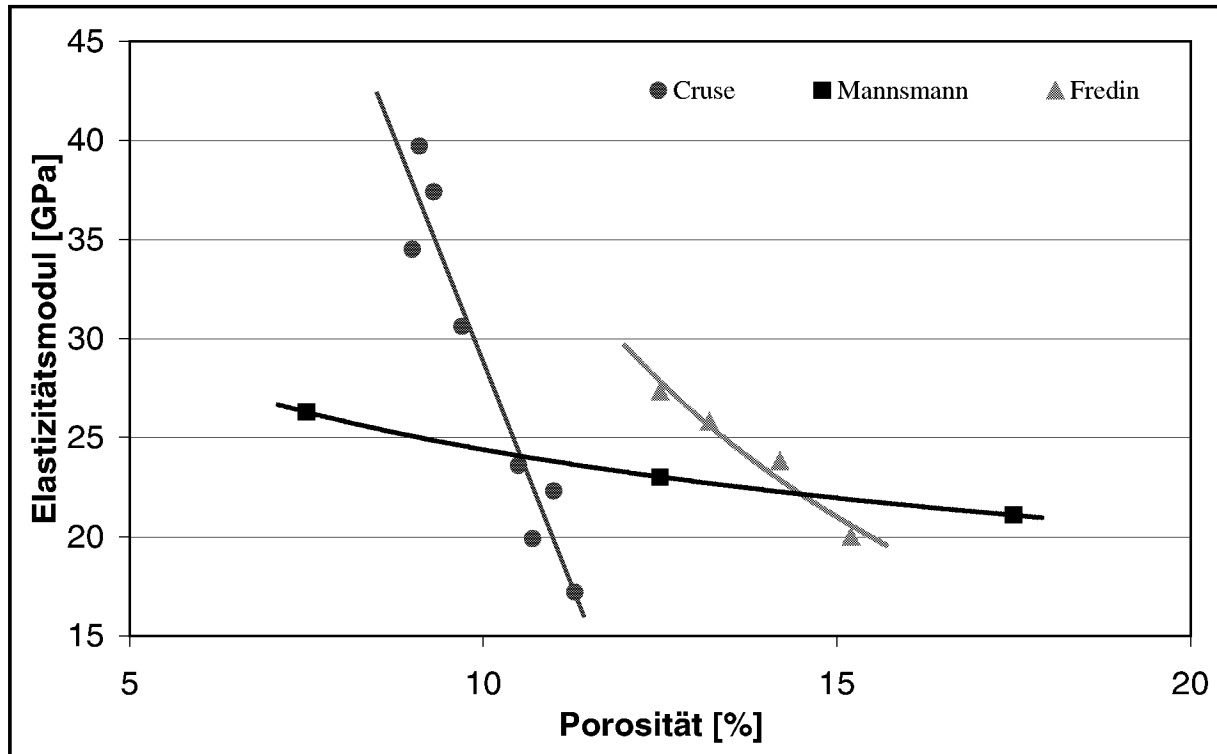


Abbildung 19: Elastizitätsmodul bei Raumtemperatur für 4-4,5 mol% (7-8 Gew.%) Y_2O_3 - ZrO_2 über der Porosität; /51/, /60/ und /68/

Die Elastizitätsmoduln sind von Cruse /68/ in Druckversuchen an gelösten zylindrischen Schichten und von Mannsmann /51/ und Fredin /60/ in Vier-Punkt-Biegeversuchen ermittelt worden. Die Elastizitätsmoduln plasmagespritzter Schichten nehmen mit zunehmender Porosität ab /63/. Mannsmann /51/ weist darauf hin, dass die Porosität die Struktur der äußerst inhomogenen plasmagespritzten Wärmedämmschicht nicht vollständig charakterisiert. Weitere Merkmale der im Material vorliegenden Defektstruktur sind die Form der Poren, der Grad der interlamellaren Trennung zwischen den Spritzpartikeln sowie der Zustand der Mikro- und Makrorissigkeit /51/. Diese beeinflussen ebenfalls den Elastizitätsmodul.

Eine den Elastizitätsmodul beeinflussende Vorgeschichte kann aus einer vorhergegangenen Verformung oder Temperaturbeanspruchung bestehen. Fredin /60/ hat in Vier-Punkt-Biegeversuchen festgestellt, dass sich nach einer ersten Be- und Entlastung einer Druckspannung zur Messung des Elastizitätsmoduls schon bei geringen Spannungen eine bleibende Verformung einstellte und bei Wiederholung der Messung der Wert des Elastizitätsmoduls anstieg. Der Einfluss einer Wärmebehandlung bei hohen Temperaturen auf den Elastizitätsmodul bei Raumtemperatur ist in Abbildung 20 in Abhängigkeit der Auslagerungstemperatur dargestellt, wobei die Elastizitätsmoduln in den nachfolgenden Auftragungen auf ihren jeweiligen Anfangswert normiert sind. Eaton /69/ ermittelte die Elastizitätsmoduln in Vier-Punkt-Biegeversuchen und Thurn /53/ in Drei-Punkt-Biegeversuchen nach reiner Temperaturbeanspruchung. Wesling /66/ ließ die für die Druckversuche bestimmten Proben unter 200 MPa Druckspannung auslagern. Bei Temperatureinwirkung oberhalb von etwa 1000°C kann schon

nach kurzen Auslagerungszeiten mit einem deutlichen Anstieg des Elastizitätsmoduls bei Raumtemperatur gerechnet werden. Die Ergebnisse von Wesling /66/ bei Auslagerung unter Druckspannung ergaben schon bei niedrigeren Temperaturen oberhalb von 600°C einen Anstieg des Elastizitätsmoduls.

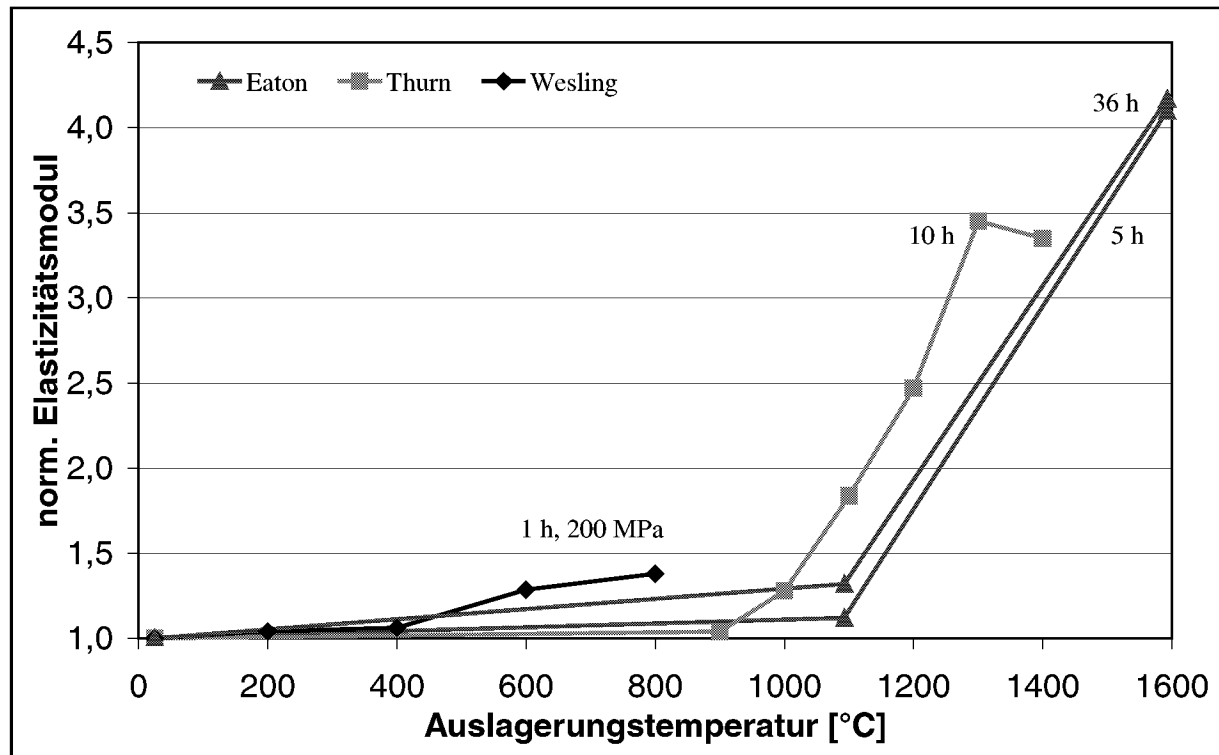


Abbildung 20: Normierter Elastizitätsmodul bei Raumtemperatur für 4-4,5 mol% (7-8 Gew.%) $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ über Auslagerungstemperaturen; /53/, /66/ und /69/

Zur weiteren Charakterisierung des Einflusses einer Auslagerung bei hohen Temperaturen ist in Abbildung 21 der auf einen Anfangswert normierte Elastizitätsmodul plasmagespritzter Wärmedämmschichten über der Auslagerungszeit bei verschiedenen Temperaturen aufgetragen. Thompson /59/ bestimmte den Elastizitätsmodul an Kragbiegeproben und Eaton /69/ ließ Vier-Punkt-Biegeproben altern. Weitere Untersuchungen der Elastizitätsmoduls nach Auslagerung finden sich bei Zhu /58/, Szücs /52/ und Izquierdo /56/. Der Elastizitätsmodul nimmt zu Beginn der Auslagerung am stärksten zu. Nach langen Auslagerungszeiten läuft der Elastizitätsmodul einem Sättigungswert entgegen /58/. Durch die Auslagerung ergeben sich Veränderungen der Schichtstruktur wie die Abnahme von Mikroporosität /63/, /58/, Abnahme der offenen Porosität /56/ und Einförmung der Poren /69/. Die Gesamtporosität der ausgelagerten Schicht ändert sich dabei jedoch nicht signifikant /66/. Insbesondere verringert sich die Mikrorissigkeit, indem diese durch Versinterung ausheilt. Des Weiteren kann schon ab 1100°C Kornwachstum nachgewiesen werden /59/. Phasenumwandlungen der gespritzten Wärmedämmschicht sind bekannt /56/. Diese scheinen allerdings bis 1200°C nur von untergeordneter Bedeutung zu sein.

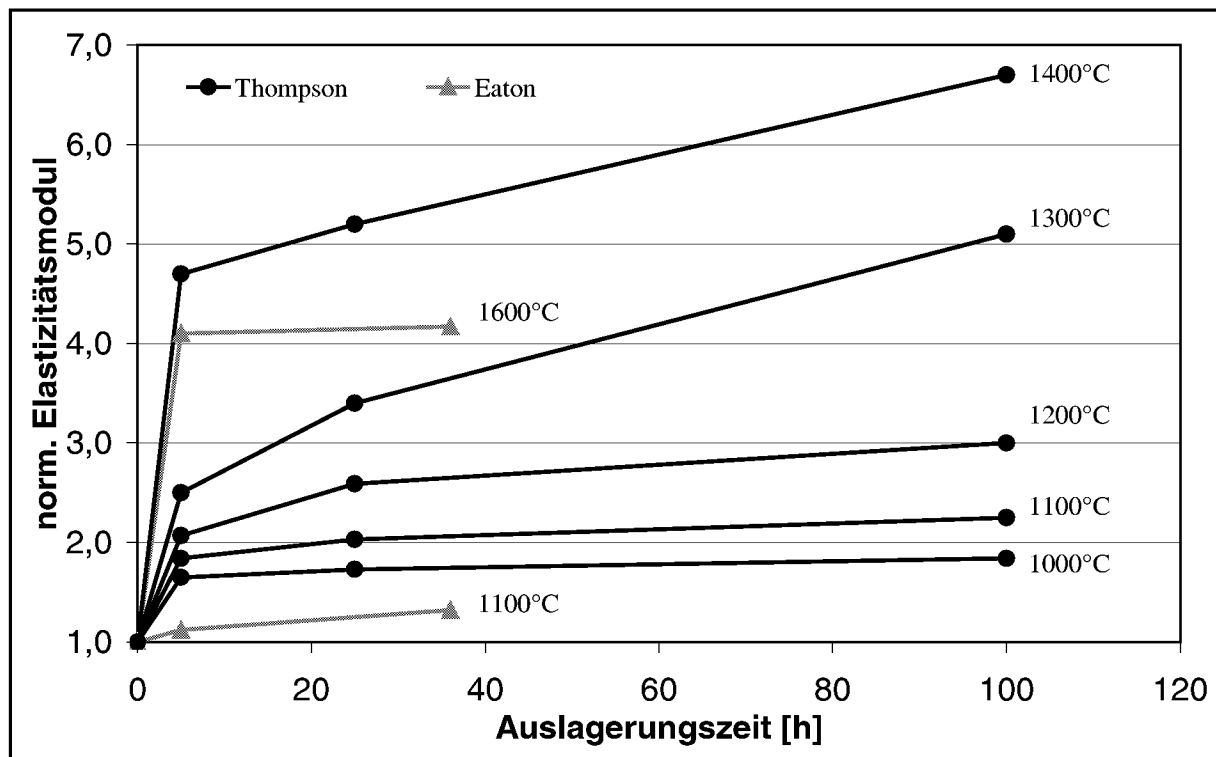


Abbildung 21: Normierter Elastizitätsmodul bei Raumtemperatur für 4-4,5 mol% (7-8 Gew.%) $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ über der Auslagerungszeit; /59/ und /69/

In Abbildung 22 ist die Versinterung eines Mikrorisses nach Auslagerung bei 1200°C für 30 Stunden dargestellt.

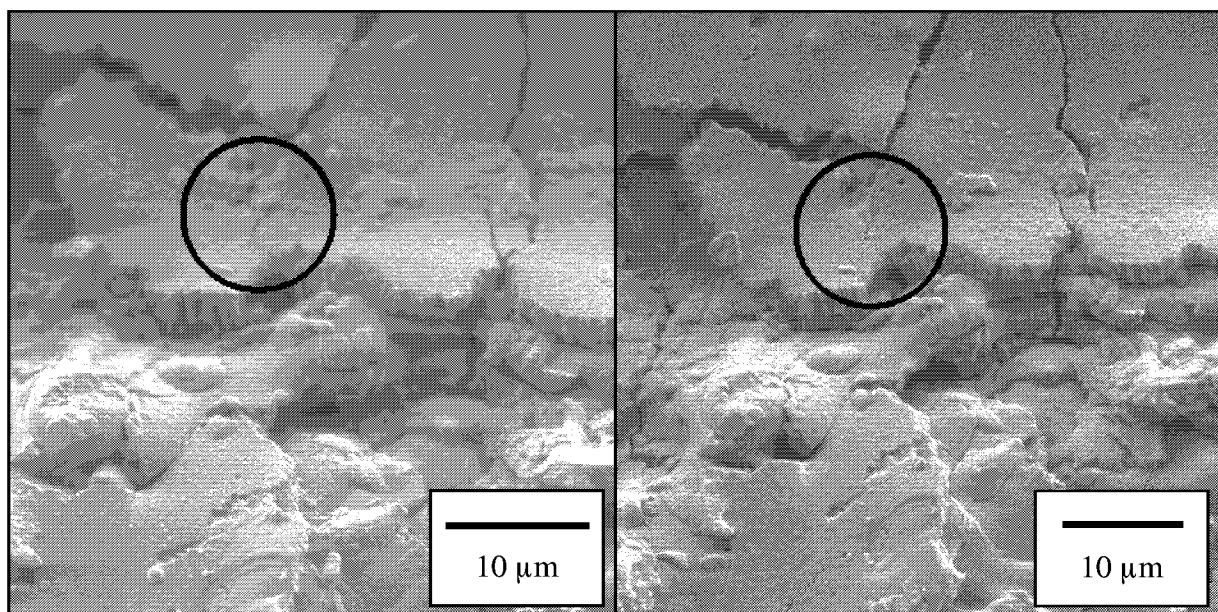


Abbildung 22: Änderung der Mikrostruktur durch Auslagerung für 30 Stunden bei 1200°C, Ausgangszustand (links), ausgelagert (rechts); /70/

Nach der Darstellung des Einflusses verschiedener Wärmebehandlungen auf den Elastizitätsmodul bei Raumtemperatur soll nun die Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls von der Temperatur selbst dargestellt werden. Die Veränderung des Elastizitätsmoduls mit steigender Temperatur von plasmagespritztem 4 und 4,5 mol% (7 und 8 Gew.%) yttriumstabilisiertem Zirkonoxid ist in Abbildung 23 zusammengestellt. Die Elastizitätsmoduln sind auf ihren jeweiligen Raumtemperaturwert beziehungsweise auf den Wert bei der niedrigsten angegebenen Temperatur normiert.

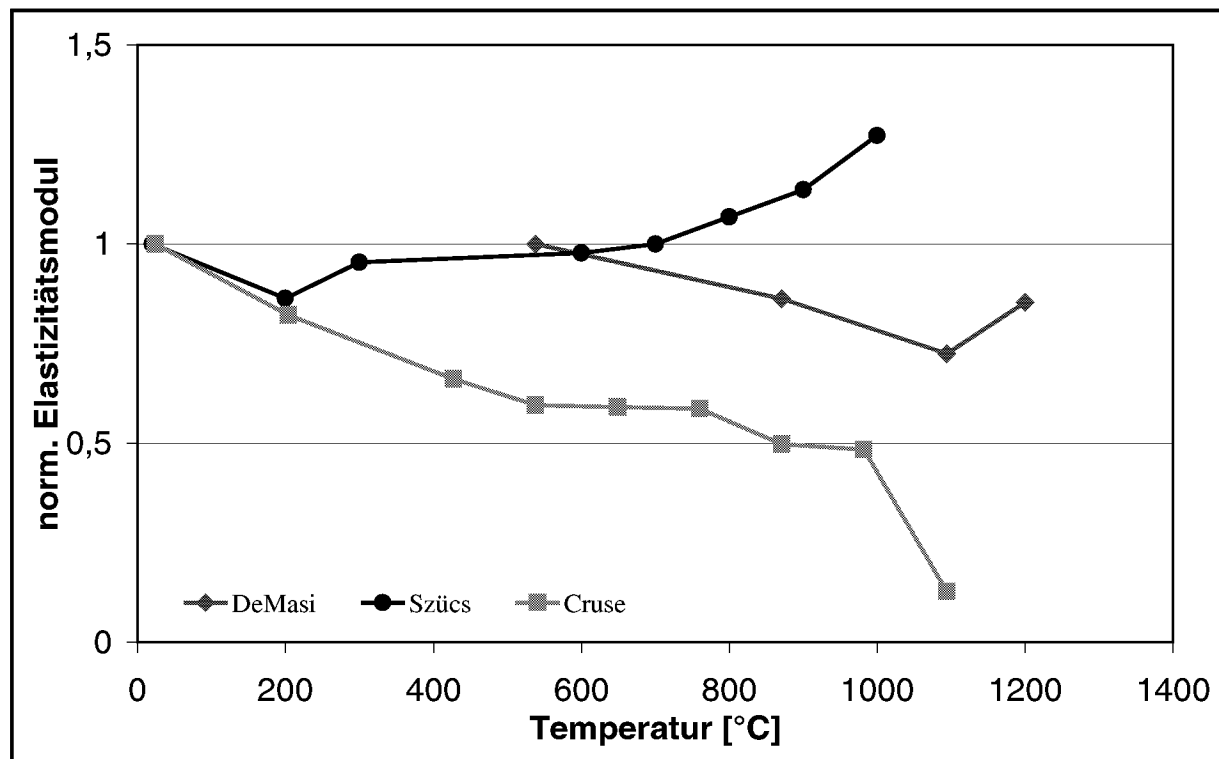


Abbildung 23: Normierter Elastizitätsmodul für 4-4,5 mol% (7-8 Gew.%) $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ über der Versuchstemperatur; /52/, /3/ und /68/

Die von DeMasi /3/ in Zugversuchen an Vollproben und von Szücs /52/ in dynamischen Drei-Punkt-Biegeversuchen sowie von Cruse /68/ in Druckversuchen an radial belasteten Scheiben ermittelten Elastizitätsmoduln ergeben bei ansteigender Versuchstemperatur teils fallende, teils steigende Werte. Weitere Untersuchungen des Elastizitätsmoduls bei verschiedenen Temperaturen sind an Schichtverbunden bis 500°C von Blandin /71/ und Beghini /72/ vorgenommen worden. Ausgehend von gesinterten Keramiken sollte sich bei steigenden Versuchstemperaturen aufgrund der sinkenden Bindungskräfte auch ein abnehmender Elastizitätsmodul einstellen /62/. Die von Lakki /73/ an gesintertem, vollstabilisiertem 8 mol% (13,7 Gew.%) $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ mit der Resonanz-Methode ermittelten Elastizitätsmoduln sinken bis 930°C auf 2/3 ihres Raumtemperaturwertes ab. Dieses Verhalten findet sich in den Untersuchungen plasmagespritzter Wärmedämmschichten bei höheren Temperaturen nicht immer wieder. Das Fehlen eines einheitlichen Trends des Elastizitätsmoduls mit steigender Messtemperatur ist möglicherweise Folge der unterschiedlichen Messmethoden. Je nach Vorgehensweise können irreversible Veränderungen der Mikrostruktur auch bei geringen

Belastungen bei hohen Temperaturen die Messergebnisse beeinflussen /52/. Zur Beurteilung der Messung des Elastizitätsmoduls bei erhöhten Temperaturen muss auch der Einfluss der Temperaturbeanspruchung während der Messung, der in Abbildung 20 und Abbildung 21 verdeutlicht ist, berücksichtigt werden, der zu einer Erhöhung des Elastizitätsmoduls durch Versinterungen führen kann.

Die Messergebnisse des Elastizitätsmoduls können durch zeitabhängige Verformungsvorgänge beeinflusst werden. Der aus der Spannungs-Dehnungskurve ermittelte Elastizitätsmodul hängt beispielsweise von der Verformungsrate bei unterschiedlichen Temperaturen in unterschiedlicher Weise ab. Mit zunehmender Dauer der Messung wird ein so bestimmter Elastizitätsmodul kleiner. Auch bei Messung des Elastizitätsmoduls bei Entlastung der Probe kann ein Einfluss einer zeitabhängigen Komponente vorhanden sein. Daher ergeben gerade bei hohen Temperaturen nur schnelle Messungen einen unverfälschten Elastizitätsmodul /62/.

Zeitabhängige Verformungseigenschaften

Im Schrifttum gibt es eine Reihe von Untersuchungen des zeitabhängigen Verformungsverhaltens plasmagespritzter keramischer Wärmedämmschichten. Diese sind mit verschiedenen Untersuchungsmethoden an Proben der chemischen Zusammensetzung von 4 oder 4,5 mol% (7 oder 8 Gew.%) Y_2O_3 - ZrO_2 und Porositäten zwischen 11 und 16% durchgeführt worden. Im Einzelnen wurden die Verformungsdaten des plasmagespritzten Zirkonoxids von Firestone /74/ aus Druckversuchen mit konstanter Last an separierten, rohrförmigen Schichten mit Wandstärken von etwa 0,8 mm bei 1250°C konstanter Belastung von 14 MPa und von Thurn /53/ bei Temperaturen zwischen 900 und 1300°C und Belastungen von 1,8 bis 80 MPa an separierten, rohrförmigen oder in Rohrsegmente geteilten Schichten ermittelt. Die von DeMasi /3/ unter Lasten bis 290 MPa bei Temperaturen zwischen 1000 und 1200°C durchgeführten Untersuchungen wurden an Vollproben von 3,1 mm Durchmesser und 6,4 mm Höhe, die aus einer dicken plasmagespritzten Schicht gearbeitet worden sind, vorgenommen. Auch vergleichende Versuche unter Zugspannung an Vollproben sind von DeMasi /3/ dargestellt worden. Zhu /75/ untersuchte das Verformungsverhalten eines Schichtverbunds, dessen Oberfläche mit Laserbestrahlung auf 1080°C erhitzt worden ist, durch die Vermessung metallographischer Schliffe nach Versuchsende.

In den dargestellten Untersuchungen an plasmagespritztem Zirkonoxid wurde in allen Fällen bei konstanter Belastung eine während der gesamten Belastungsdauer kontinuierlich sinkende Verformungsrate gefunden. Die Verformungsversuche an plasmagespritzten Wärmedämmschichten hatten eine Messdauer von 100 Stunden oder eine maximale Verformung von 5% /3/, /53/. Es wurde kein stationärer Verformungsbereich gefunden. Lediglich DeMasi /3/ leitete Werte für die minimale Verformungsrate aus dem primären Bereich der Verformungsrate durch grafische Extrapolation ab.

Der Bereich absinkender Verformungsrate von dicht gesintertem, teilstabilisiertem Zirkonoxid mit 3 mol% (5,4 Gew.%) Yttriumoxid reichte nach Caspers /76/ bis zu Stauchungen zwischen 1 und 4%. Im Gegensatz dazu lässt sich aus den von Lakki /73/ dargestellten Verformungskurven von vollstabilisiertem Zirkonoxid mit 8 mol% (13,7 Gew.%) Yttrium-

oxid eine Ausdehnung des primären Kriechbereichs bis zu Verformungen von 0,2% bestimmen.

Für eine konstitutive Beschreibung der experimentell ermittelten, kontinuierlich abnehmenden Verformungsraten wurden zeitabhängige, empirische Ansätze gemäß Gleichung 17 formuliert. Beispiele aus von Thurn /53/ gemessenen und aus der konstitutiven Gleichung von Zhu /75/ berechneten Daten für 1100°C und 40 sowie 80 MPa Spannung werden in Abbildung 24 verglichen. Der Zeitexponent s der für den primären Verformungsbereich erweiterten Norton-Gleichung (Gleichung 17) wurde von Thurn /53/ für einen Temperaturbereich von 900 bis 1100°C mit 0,82 und von Zhu /75/ mit 0,67 bestimmt. Die berechneten Verformungsraten aus beiden Untersuchungen unterscheiden sich kaum und variieren auch nur wenig mit der angelegten Spannung. Der Spannungsexponent n_p der erweiterten Norton-Gleichung wurde von Thurn /53/ und Zhu /75/ mit 0,48 beziehungsweise 0,56 bestimmt.

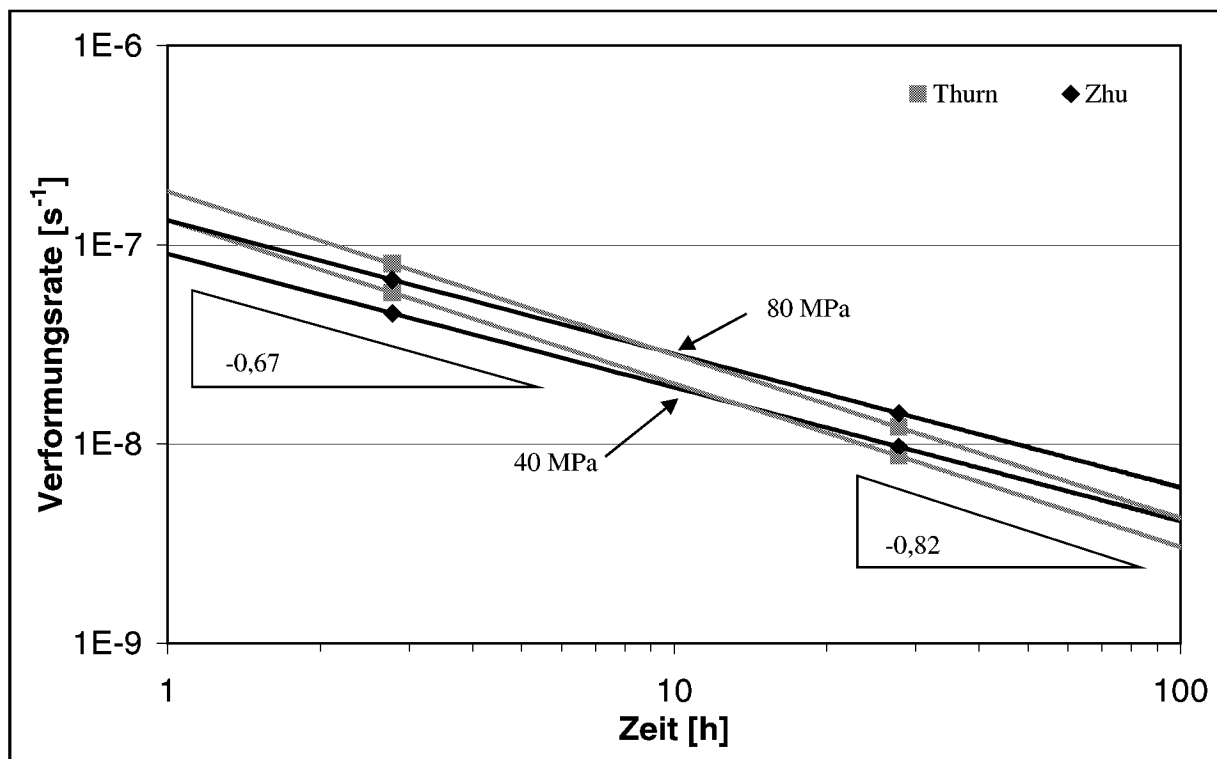


Abbildung 24: Verformungsrate über der Zeit mit Zeitexponenten bei 1100°C und 40 sowie 80 MPa für plasmagespritztes 4-4,5 mol% (7-8 Gew.%) Y_2O_3 - ZrO_2 ; /53/ und /75/

An dicht gesintertem mit 3 mol % (5,5 Gew.%) Yttriumoxid stabilisiertem Zirkonoxid beobachtete Caspers /76/ kleinere Zeitexponenten der primären Verformung. Die Verformungsrate ändert sich also weniger stark mit der Zeit. Bei 1150 und 1200°C wurden Werte von 0,18 bis 0,2 für das dort untersuchte dicht gesinterte Material ermittelt. Die höheren Werte für den Zeitexponenten bei plasmagespritztem Material im Vergleich zu dicht gesintertem Zirkonoxid werden von Thurn /53/ mit der fladenförmigen Struktur der Wärmedämmschicht in Verbindung gebracht.

Nun wird die Volumenabnahme der Wärmedämmschicht durch Sintervorgänge bei hoher Temperatur dargestellt. Die durch Volumenabnahme entstehende zeitliche Rate der Längen-

änderungen in plasmagespritztem, yttriumstabilisiertem Zirkonoxid, die durch Differenz-Dilatometrie von Eaton /69/ an 4 mol% (7 Gew.%) $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ und von Zhu /77/ an 4,5 mol% (8 Gew.%) $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ gemessen wurden, ist in Abbildung 25 zusammengestellt.

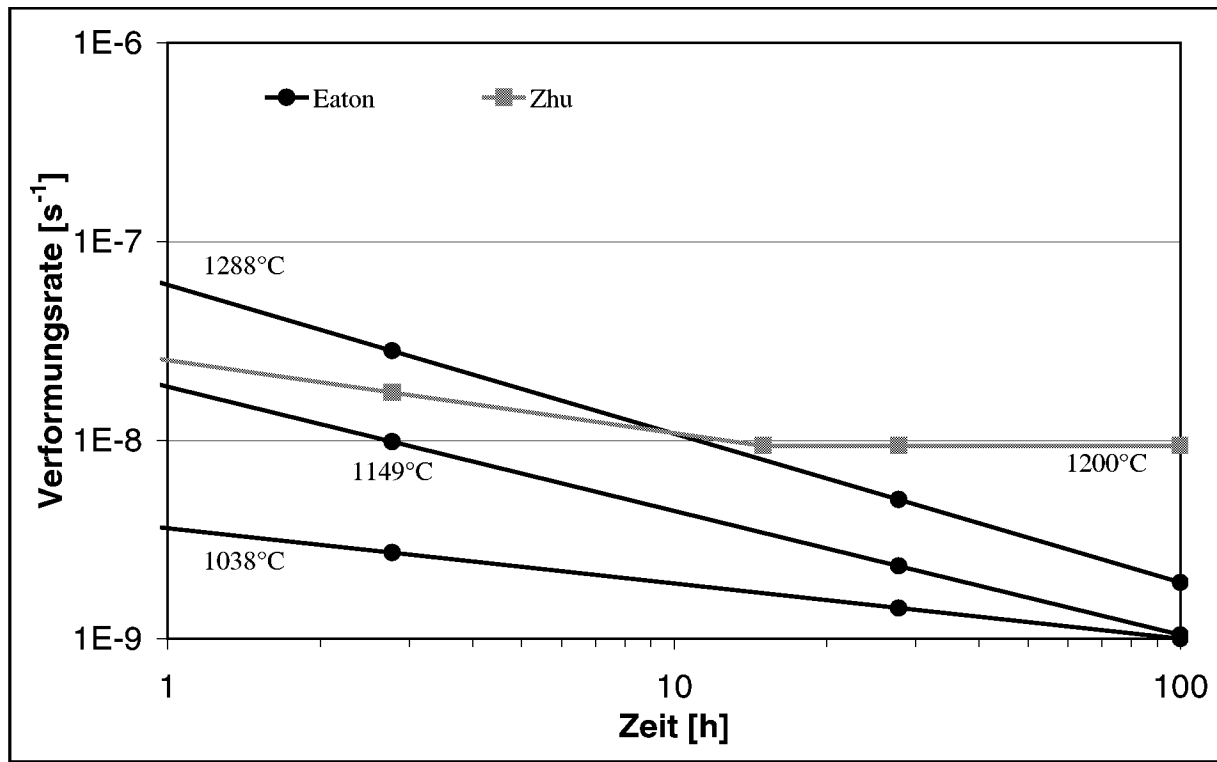


Abbildung 25: Verformungsrate über der Zeit durch Volumenabnahme für plasmagespritztes 4-4,5 mol% (7-8 Gew.%) $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$; /69/ und /77/

Eine nennenswerte Volumenabnahme durch Sintervorgänge wird erst oberhalb 1038°C /69/ oder 1100°C /77/ dokumentiert. Bei den hier dargestellten Temperaturen stellt sich innerhalb der Versuchszeit von 24 beziehungsweise 15 Stunden eine maximale Längenänderung um 0,2% bei 1038°C /69/ beziehungsweise 0,1% bei 1200°C /77/ ein. Die Zeitexponenten zur Beschreibung der Entwicklung der Verformungsrate erhöhen sich bei Eaton /69/ mit steigender Temperatur von 0,28 bei 1038°C auf 0,75 bei 1288°C. Aus den Daten von Zhu /77/ können ebenfalls mit der Temperatur ansteigende Zeitexponenten mit einem Wert von 0,36 bei 1200°C ermittelt werden. Nach 15 Stunden Auslagerung bei 1200°C stellt sich bis zum Versuchsende nach 24 Stunden eine annähernd konstante Verformungsrate durch Schrumpfen von etwa $1 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ ein.

Da bei plasmagespritztem $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ über den gesamten untersuchten Verformungsbereich kontinuierlich sinkende Verformungsraten ermittelt wurden, wird hier der Versuch unternommen, eine Übersicht über die zu erwartenden Werte der Verformungsrate für einen stationären Verformungszustand plasmagespritzter Schichten anhand des Vergleichs mit verschiedenen gesinterten Zirkonoxidkeramiken zu geben. In Abbildung 26 sind die minimalen Verformungsraten der Wärmedämmschicht nach DeMasi /3/ sowie minimale Verfor-

mungsraten dicht gesinterten Zirkonoxids verschiedener chemischer Zusammensetzungen und Korngrößen über der Spannung aufgetragen.

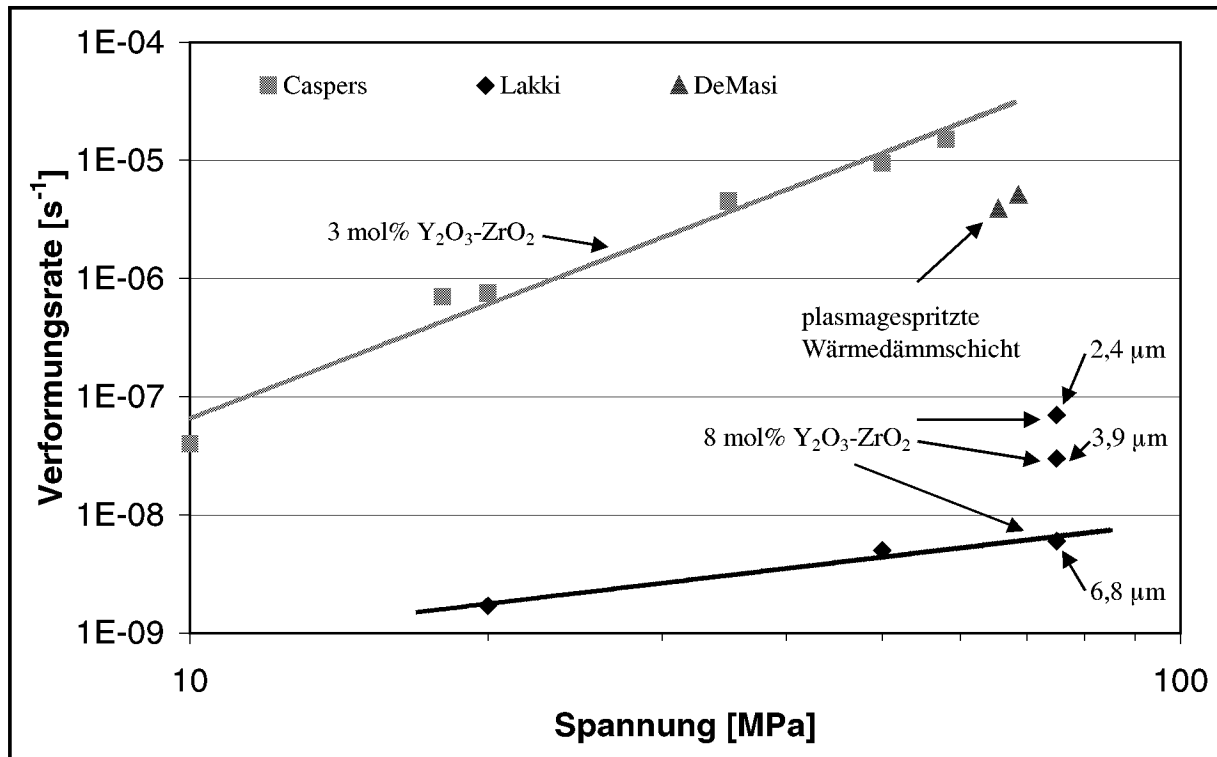


Abbildung 26: Verformungsrate über Spannung bei 1200°C für plasmagespritztes und dicht gesintertes $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$; /3/, /76/ und /73/

Die minimalen Verformungsraten sind von DeMasi /3/ durch graphische Extrapolation, ohne dass das der Bestimmung des Minimums zugrunde liegende Kriterium angegeben worden ist, ermittelt worden. Die minimalen Verformungsraten des gesinterten Materials stammen aus den Untersuchungen von Caspers /76/ an teilstabilisiertem Zirkonoxid mit 3 mol% (5,4 Gew.%) Yttriumoxid ohne Glasphase und Versuchen von Lakki /73/ an vollstabilisiertem Material mit 8 mol% (13,7 Gew.%) Yttriumoxid. Sämtliche Verformungsraten wurden bei einer Versuchstemperatur von 1200°C unter Druckspannung ermittelt. Die Korngrößen des teilstabilisierten Materials betrugen 0,3 µm und die Korngrößen des untersuchten vollstabilisierten Zirkonoxids waren 6,8 sowie 3,9 und 2,4 µm. Die von DeMasi /3/ extrapolierten minimalen Verformungsraten liegen unter den minimalen Verformungsraten für das gesinterte Material mit 0,3 µm Korngröße, aber über den minimalen Verformungsraten für vollstabilisiertes Zirkonoxid mit Korngrößen von 2,4 bis 6,8 µm. Aus dieser Auftragung der Literaturdaten kann entnommen werden, dass eine Einordnung der minimalen Verformungsraten der plasmagespritzten Wärmedämmschichten zu denen der dicht gesinterten Zirkonoxidkeramiken nicht ohne weitere Auswertung möglich ist.

Im Folgenden sollen die Einflussgrößen auf die minimalen Verformungsraten der dicht gesinterten Zirkonoxidkeramiken deutlich gemacht werden:

1. Die chemische Zusammensetzung beziehungsweise der Grad der Stabilisierung und damit die Phasenzusammensetzung und

2. die Korngröße.

Die minimalen Verformungsraten von Zirkonoxidkeramiken unterschiedlicher chemischer Zusammensetzungen sinken mit zunehmendem Y_2O_3 -Anteil. Für Zirkonoxid der gleichen chemischen Zusammensetzung steigen die minimalen Verformungsraten mit abnehmender Korngröße. Der Unterschied der minimalen Verformungsraten von Stabilisierungsgraden von 2 bis 8 mol% Y_2O_3 beträgt etwa vier Größenordnungen bei den unterschiedlichen Korngrößen. Die eigenen Auswertungen der Literaturdaten aus den Untersuchungen von Caspers /76/, Lakki /73/, Nauer /12/ und Charit /78/ haben ergeben, dass die Korngröße eine geeignete Einflussgröße zur Einordnung der minimalen Verformungsraten in Stabilisierungsgrad und chemischer Zusammensetzung unterschiedlicher Zirkonoxidkeramiken ist. In Abbildung 27 sind die minimalen Verformungsraten für dicht gesintertes Zirkonoxid unter 75 MPa Spannung bei 1200°C über der Korngröße aufgetragen.

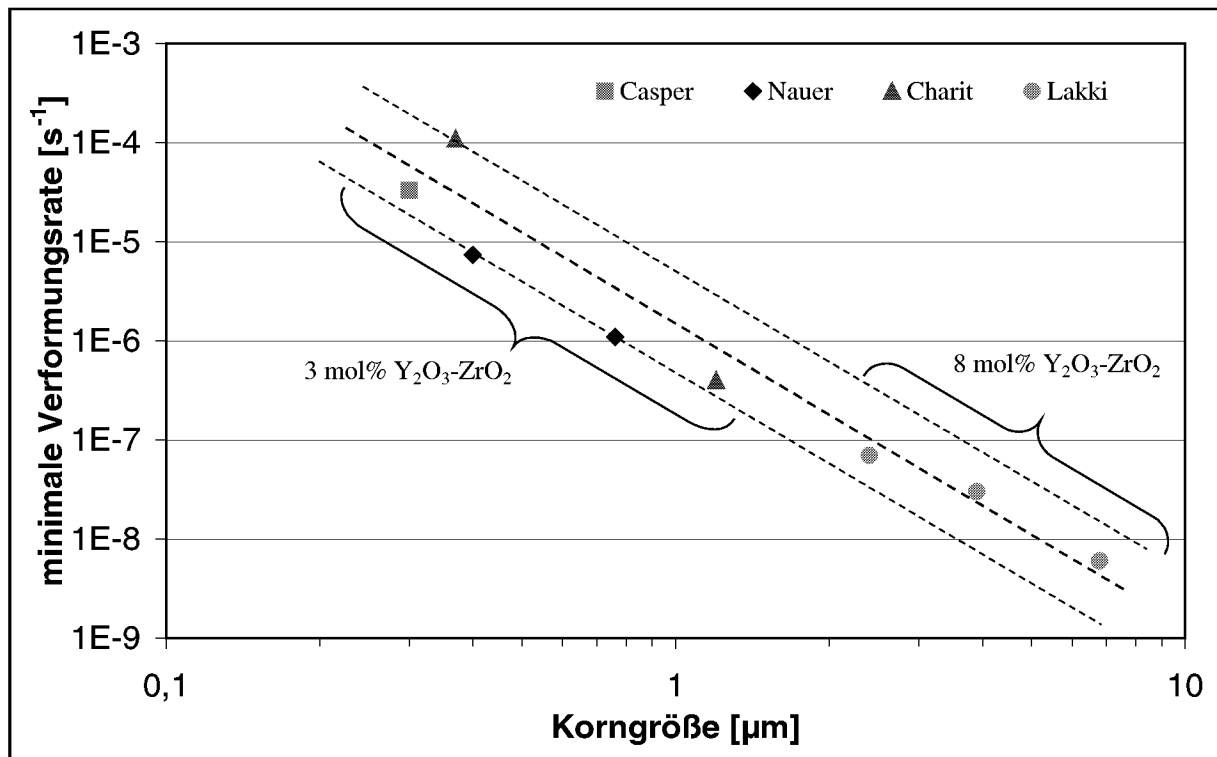


Abbildung 27: Verformungsrate über der Korngröße für 3 und 8 mol% (5,5 und 13,5 Gew.%) Y_2O_3 - ZrO_2 bei 1200°C und 75 MPa; /76/, /73/, /12/ und /78/

Die Verformungsraten für Zirkonoxid mit chemischen Zusammensetzungen von 3 bis 8 mol% (3,5 bis 13,5 Gew.%) Yttriumoxid und Korngrößen von 0,3 bis 6,8 µm sind den Untersuchungen von Caspers /76/ und Lakki /73/ entnommen worden. Die Verformungsraten nach Nauer /12/ und Charit /78/ wurden für eine vergleichende Zusammenstellung aus den dort ermittelten Koeffizienten nach Gleichung 15 und Gleichung 16 ausgehend von Untersuchungen bei 1350°C berechnet. An den eingetragenen Verformungsraten sind die chemischen Zusammensetzungen des untersuchten Materials aufgeführt. In dem vollstabilisiertem Zirkonoxid mit 8 mol% (13,5 Gew.%) Yttriumoxid liegt ausschließlich die kubische Kristallmodifikation vor /73/. Während das von Caspers /76/ untersuchte teilstabilisierte Zirkonoxid nur aus der

tetragonalen Kristallmodifikation besteht, liegt in dem von Nauer /12/ untersuchten Material mit 3 mol% (5,5 Gew.%) Yttriumoxid neben der tetragonalen Phase bis zu 5% des Volumens vor.

3.3 Schädigung von Wärmedämmschichten

3.3.1 Schädigung im Betrieb

Das Versagen unter Betriebsbedingungen von Wärmedämmschichten auf Turbinenschaufeln besteht in lokalen oder großflächigen Abplatzungen der Wärmedämmschicht von der Schaufel. In dem Bereich, in dem das Versagen auftritt, befinden sich zur Schichtebene senkrechte und waagerechte Risse. Waagerechte Delaminationsrisse verlaufen lateral in der Wärmedämmschicht, der Oxidschicht oder an der Grenzfläche zwischen beiden Schichten. Segmentierungsrisse verlaufen senkrecht durch die Wärmedämmschicht.

Im Folgenden sollen, wenn auch detaillierte Beschreibungen der Schädigung von Wärmedämmschichtsystemen aus Betriebserfahrungen von Seiten der Industrie in der Regel nicht zur Verfügung gestellt werden, einige Beispiele aus dem Betrieb aufgeführt werden. Eine im Betrieb von Leitschaufeln, die mit dem EB-PVD-Verfahren beschichtet worden sind, auftretende Schädigung ist das Abplatzen der Wärmedämmschicht an einer lokalen Überhitzung. Ein lateraler Delaminationsriss verläuft hier durch die Grenzfläche von Korrosionsschutzschicht und Al_2O_3 -Oxidschicht. Diese Schädigung wird wegen der sichtbaren, dunklen Oxidschicht als „black failure“ bezeichnet. An gespritzten Wärmedämmschichten tritt das Versagen dagegen üblicherweise als eine Mischung aus „black failure“ und „white failure“ auf, da teilweise noch Keramik auf der Fläche unter der Abplatzung zu finden ist. Im Betrieb zeigen plasmagespritzte Wärmedämmschichten eine Schädigung, die aus senkrechten Rissen sowie lateralen Rissen besteht /5/. Dabei ergibt sich mit zunehmender Dicke der Wärmedämmschicht eine Bevorzugung der Bildung von Rissen senkrecht zur Oberfläche der Schicht /18/.

3.3.2 Schädigung in Versuchen

Wie an Biegeversuchen bei Raumtemperatur gezeigt wurde, entstehen senkrechte Segmentierungsrisse unter Zugspannungen, während laterale Delaminationsrisse bei Druckspannungen in der Wärmedämmschicht auftreten /79/. Auch Zugkriechversuche zeigen an beschichteten Systemen vorwiegend Segmentierungsrisse bis die Schicht bei sehr großen Dehnungen versagt /41/. Unter Zug-/Druck-Wechselbelastung wurde an freistehenden Schichten gezeigt, dass Mikrorisse sowohl senkrecht als auch parallel zur Belastungsrichtung wachsen können /80/.

Reine Oxidationsbeanspruchung durch isotherme oder zyklische Oxidation führt zu Delaminationsrissen, die im Bereich der rauen Grenzfläche der Korrosionsschutzschicht in der Oxidschicht und der Wärmedämmschicht verlaufen. Häufig schneiden Risse an Erhebungen der Korrosionsschutzschicht die thermisch gewachsene Oxidschicht. Über Tälern des Rauigkeitsprofils verläuft der Riss in der Wärmedämmschicht /81/. Die zur Rissbildung beitragenden Spannungen unter dieser oxidativen Beanspruchung resultieren aus der Überla-

gerung der Spannungen, die aufgrund der Fehlpassung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten auftreten und den Wachstumsspannungen. Diese Wachstumsspannungen entstehen durch die Volumenzunahme beim Wachstum der Oxidschicht an der Grenzfläche der Korrosionsschutzschicht zur Wärmedämmschicht.

Beim Thermozyklieren mit einem Temperaturgradienten über dem Schichtsystem finden sich wie beim Zyklieren ohne Gradient laterale Risse. Diese verlaufen vorwiegend in der Nähe der Grenzfläche in der Wärmedämmschicht. Zusätzlich stellen sich senkrechte Risse an der Oberfläche ein /82/. Während die lateralen Risse wie beim Zyklieren ohne Temperaturgradient aufgrund der Spannungsverteilung am Rauigkeitsprofil der Grenzfläche entstehen, wird die Entstehung senkrechter Risse auf die stärkere Versinterung der oberflächennahen Bereiche im Vergleich zu tiefer liegendem Material zurückgeführt. So kommt die Oberfläche bei Abkühlung unter starke Zugspannung, welche die Risse senkrecht in die Wärmedämmschicht wachsen lässt /83/. Aufgrund der Spannungslage durch die vom Temperaturgradienten bestimmten thermisch induzierten Spannungen sollen senkrechte Risse in der Nähe der Grenzfläche zum Umlenken in laterale Risse fähig sein /84/.

Zur Simulation der Betriebsbelastungen, die aus mechanischen und thermischen Belastungen besteht, werden LCF- und TMF-Versuche durchgeführt. Bisher wurde in diesen Versuchen jedoch nicht das Schädigungsverhalten beobachtet, dass sich im Betrieb einstellt. Bei LCF-Versuchen sind lediglich Segmentierungsrisse in der Wärmedämmschicht beobachtet worden, bevor der Grundwerkstoff versagte /85/. Auch im TMF-Versuch wurde nicht das als betriebsrelevant angesehene Schädigungsverhalten festgestellt. Der Grundwerkstoff begann durch senkrechte Risse in der Korrosionsschutzschicht zu versagen, die in Tälern der Grenzfläche zur Korrosionsschutzschicht entstanden und mit dem Oxidationsfortschritt der Rissflanken durch die Schicht in den Grundwerkstoff wuchsen. Die Wärmedämmschicht zeigte bei diesen Versuchen keine makroskopische Schädigung /86/.

3.3.3 Einflussgrößen der Schädigung

Die Darstellung der Ursachen und der Entwicklung von Schädigungen in Wärmedämmschichten soll sich auf die relevanten Aspekte für plasmagespritzte Wärmedämmschichten beschränken.

Verschiedene Triebkräfte lösen die Schädigung aus, indem sie entweder den Antrieb der Rissausbreitung erhöhen oder den Rissausbreitungswiderstand herabsenken. Dabei ist es der besseren Übersicht dienlich, diese Ursachen nach den beteiligten Komponenten des Beschichtungssystems zu unterteilen.

Für den Schichtverbund als Gesamtheit gilt, dass die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten bei Temperaturveränderung zu Spannungen aufgrund der thermischen Fehlpassung führen. Die Unterschiede der thermischen Ausdehnungskoeffizienten erzeugen Zwangsdehnungen, die Spannungen in den im Schichtsystem verbundenen Materialien induzieren.

Die Wärmedämmschicht kann durch die martensitische Umwandlung von der tetragonalen in die monokline Kristallstruktur sowie durch unterkritisches Risswachstum versagen. Dabei

führt das Zusammenwachsen kleiner Risse zu versagensrelevanten Rissstrukturen. Die Überlagerung der auf die Wärmedämmschicht wirkenden Spannungen und der lokalen Spannungsüberhöhung durch die beim Spritzvorgang eingestellte Mikroriss- und Porenstruktur kann zum Wachstum sehr kleiner Risse führen. Auch die bei nicht geeigneter Wahl der Stabilisierungszusätze auftretende Phasenumwandlung führt beim Abkühlen nach der Beschichtung durch die Volumenzunahme um 3 bis 8% beim Wechsel der Kristallstruktur von tetragonal zu monoklin zur Zerstörung der Schicht /1/. Weiterhin führt eine Temperaturbelastung zum Sintern der keramischen Wärmedämmschicht. Das bereits in Kapitel 3.2.3 beschriebene Sinterverhalten der Wärmedämmschicht führt bei ausreichend hohen Temperaturen ab ungefähr 1000°C zu einer deutlichen Steigerung des Elastizitätsmoduls. Langfristig ist auch eine Änderung der Struktur der Schicht durch die ablaufenden Sinterprozesse nachweisbar /70/. Der ansteigende Elastizitätsmodul sowie die Verringerung der Rissdichte /51/ durch die Sintervorgänge senken die Dehnungstoleranz der Schicht. Die Fähigkeit der Wärmedämmschicht zur zeitabhängigen Verformung trägt zu Spannungsumlagerungen an der Grenzfläche zur Korrosionsschutzschicht bei, die an der rauen Grenzfläche zur lokalen Spannungsüberhöhung führen können /1/. Außerdem kann die Kriechverformung bei hohen Temperaturen einen Anstieg des zyklischen Spannungsniveaus bewirken. Auf die zeitabhängige Verformung der Wärmedämmschicht ist in Kapitel 3.2.3 ausführlich eingegangen worden.

In der Korrosionsschutzschicht kann das Kriechverhalten, das in Kapitel 3.2.2 beschrieben ist, ebenfalls zu lokalen Spannungsspitzen im Bereich der Grenzfläche führen. Die bereits dargestellten Eigenschaften der Korrosionsschutzschicht bewirken bei thermischer Wechselbeanspruchung eine unterschiedliche Schädigungsentwicklung. Während unterhalb der Übergangstemperatur eine hohe Fließgrenze und geringe Kriechneigung die Verformung kennzeichnen, dominieren große Verformbarkeit und ein hohes Kriechvermögen das Verformungsverhalten bei höheren Temperaturen. Diese Eigenschaften können zu einem Anstieg des zyklischen Spannungsniveaus führen.

Im Grundwerkstoff kann die geringe, nicht elastische Verformung aufgrund von Kriechvorgängen bei hohen Temperaturen zu einer Spannungsänderung führen.

Während des Hochtemperatureinsatzes des Schichtsystems bildet sich an der Grenzfläche zwischen Korrosionsschutzschicht und Wärmedämmschicht eine Al_2O_3 -Oxidschicht (TGO, Thermally Grown Oxide). Diese führt zur Ausbildung einer an Aluminium verarmten Zone unterhalb der Oxidschicht in der metallischen Oberfläche /41/. Die Oxidation der Korrosionsschutzschicht ist stark von der Zusammensetzung der Schicht abhängig. Diese Oxidschicht, die während der Temperatureinwirkung entsteht, trägt durch mechanische Wachstumsspannungen aufgrund der Volumenzunahme an der Grenzfläche /87/ und durch die thermische Fehlpassung des Oxids zu der Korrosionsschutzschicht und der Wärmedämmschicht zur Schädigungsentwicklung bei.

3.3.4 Schädigungsmodelle

Es gibt eine Reihe von Modellen, die mögliche Ursachen der Schädigungsentwicklung in plasmagespritzten Wärmedämmschichtsystemen beschreiben.

Der Ansatz des NASA-Modells /3/ berücksichtigt als Lebensdauer beeinflussende Mechanismen die thermomechanische Wechselbelastung der Wärmedämmschicht und die Oxidschichtdicke auf der Korrosionsschutzschicht. Dadurch werden die Einflüsse des unterkritischen Risswachstums in der Wärmedämmschicht und der Oxidation der Korrosionsschutzschicht in die Berechnung der Lebensdauer integriert. Die Summe der inelastischen, schädigungsrelevanten Dehnungsschwingbreiten $\Delta\epsilon_{inel}$ wird hauptsächlich durch die thermische Fehlpassung $\Delta\alpha_{th}\cdot\Delta T$ beeinflusst und beinhaltet die transienten Dehnungen durch Aufheißvorgänge $\Delta\epsilon_h$ und Abkühlvorgänge $\Delta\epsilon_c$.

$$\Delta\epsilon_{inel} = \Delta\alpha_{th} \cdot \Delta T + \Delta\epsilon_h + \Delta\epsilon_c - \frac{2\sigma_{ys}}{E} \quad \text{Gleichung 22}$$

Der Subtrahend $2\sigma_{ys}/E$ stellt durch die Fließgrenze und den Elastizitätsmodul die elastische Dehnungsschwingbreite dar. Die Bestimmung der zum Schichtversagen führenden Dehnungsschwingbreite ist in diesem Ansatz so gestaltet, dass sowohl reine Oxidation als auch reine Ermüdung zum Versagen führen können.

$$\Delta\epsilon_f = \Delta\epsilon_{f0} \cdot \left(1 - \frac{\delta}{\delta_c}\right)^c + \Delta\epsilon_{inel} \cdot \left(\frac{\delta}{\delta_c}\right)^d \quad \text{Gleichung 23}$$

Die im Ausgangszustand ohne Oxidation zum Versagen führende Dehnungsschwingbreite $\Delta\epsilon_{f0}$ verliert mit zunehmender Oxidschichtdicke δ an Einfluss. Beim Erreichen der kritischen Oxidschichtdicke δ_c entspricht die in der Wärmedämmschicht vorhandene inelastische Dehnungsschwingbreite $\Delta\epsilon_{inel}$ der zum Schichtversagen führenden Schwingbreite $\Delta\epsilon_f$. Die Exponenten c und d sind empirische Werte und dienen der besseren Korrelation der Vorhersage mit den experimentellen Ergebnissen. In einem Manson-Coffin-Ansatz lässt sich mit diesen Größen eine zyklische Lebensdauer unter Berücksichtigung der Oxidation berechnen.

$$N_f = A_{MC} \cdot \left(\frac{\Delta\epsilon_{inel}}{\Delta\epsilon_f}\right)^{-b} \quad \text{Gleichung 24}$$

Dabei ist A_{MC} ein Koeffizient, b ein Exponent und N_f die Anzahl der Lebensdauerzyklen.

Das NASA-Modell /3/ stellt eine vorwiegend ermüdungsorientierte Lebensdauervorhersage auf der Basis einer auf den Manson-Coffin-Ansatz beruhenden Beschreibung mit Berücksichtigung der Oxidation der Korrosionsschutzschicht zur Verfügung.

Weitere Ansätze auf Basis von zyklischen Lebensdauerbetrachtungen wurden von Strangman /88/ und Hillery /89/ vorgestellt.

Im Folgenden sollen unter Berücksichtigung der Ansätze von Bartlett /90/, Chang /91/ und Rabiei /92/ Ursachen der Schädigung von Wärmedämmschichtsystemen erläutert werden. Grundlage dieser Ansätze ist die Annahme, dass die lokale Spannungsverteilung um das Rauigkeitsprofil aus der Überlagerung der Spannungen aufgrund der Fehlpassung der

thermischen Ausdehnungskoeffizienten und der Spannungen, die durch das Wachstum der Oxidschicht hervorgerufen werden, entstehen.

Bartlett /90/ geht ohne Berücksichtigung der Wachstumsspannungen davon aus, dass bei der Abkühlung oxidierten Proben Risse in der Oxidschicht auf der rauen Korrosionsschutzschicht auftreten. Diese Risse entstehen allein durch die aus der thermischen Fehlpassung des Schichtsystems resultierenden Spannungen bei der Abkühlung. Der weitere Verlauf der Risse liegt parallel zur Grenzfläche durch die Wärmedämmschicht.

Chang /91/ berechnete mit der Finite-Elemente-Methode die Spannungsverteilung für ein plasmagespritztes Wärmedämmschichtsystem auf zylindrischen Proben. Die Wachstumsspannungen aufgrund des Oxidschichtwachstums überlagern die bei der Abkühlung auftretenden Spannungen aufgrund der Fehlpassung in der Form, dass sich die Spannungsverteilung der radialen Spannungen umkehrt. Vor dem Wachstum der Oxidschicht lösten Zugspannungen über den Erhebungen des Rauigkeitsprofils laterale Risse aus, die nicht über die unter radialen Druckspannungen liegenden Täler weiterwuchsen. Nach dem Wachstum der Oxidschicht hat sich das Vorzeichen der Spannungsverteilung umgekehrt und vorhandene Risse können in die Bereiche über den Tälern des Profils hineinwachsen, die nun unter radialen Zugspannungen stehen.

In dem von Rabiei /92/ dargestellten Schädigungsverlauf entstehen die Risse neben den Erhebungen des Rauigkeitsprofils in der Wärmedämmschicht. Dort liegen aufgrund des Wachstums der Oxidschicht radiale Zugspannungen vor. Bei der Abkühlung kommt es zu lateralen Rissen in der Oxidschicht, die sich bei weitersinkender Temperatur mit den Rissen in der Wärmedämmschicht verbinden. Der weitere Verlauf der Schädigung ist abhängig von der Dicke der vor der Abkühlung entstandenen Oxidschicht. Bleibt die Schichtdicke unter einer kritischen Dicke, kommt es zu keiner weiteren Zusammenlagerung der entstandenen Schädigungen. Überschreitet die Dicke der Oxidschicht die kritische Schichtdicke, treiben die Wachstumsspannungen die Risse in der Wärmedämmschicht über eine kritische Risslänge. Bei der Abkühlung setzen sich die so entstandenen Risse ohne klare Bevorzugung eines Rissverlaufs in der Wärmedämmschicht, nahe der Grenzfläche oder in der Oxidschicht fort.

Neuere Ansätze zur Beschreibung der Schädigungsentwicklung von Herzog /93/ greifen die bisher beschriebene Spannungssituation auf, die durch die Überlagerung der Spannungen aufgrund der thermischen Fehlpassung und deren Veränderung durch Oxidschichtwachstum entsteht. Hier wird von einer Rissentstehung in der Oxidschicht oder deren Grenzflächen und auch in der Wärmedämmschicht an schon im gespritzten Zustand vorhandenen Defekten ausgegangen. Diese Risse können, wie in dem Ansatz von Chang /91/ beschrieben, nicht weiterwachsen, da die Bereiche von Druck- und Zugspannungen nahe beieinander liegen. Risse, die unter Zugspannungen entstanden sind, können nicht in die benachbarten Bereiche unter Druckspannungen wachsen. Erst mit zunehmender Dicke der Oxidschicht sinken die Druckspannungen und die Risse können weiterwachsen. Für das Eintreten dieser Situation ist eine geometriebezogene, kritische Oxidschichtdicke $d_{TGO, krit}$ eingeführt worden,

$$d_{TGO, krit} = \frac{R_z}{4} \quad \text{Gleichung 25}$$

die auf die gemittelte Rautiefe R_z des Oberflächenprofils der Korrosionsschutzschicht bezogen ist. Das so beschriebene Szenario führt auf ein zeitabhängiges Verhalten des Risswachstums bis zum Erreichen der kritischen Oxidschichtdicke hin. Die Risslänge $a(t)$ kann mit der Oxiddicke $d_{TGO}(t)$ linear korreliert werden.

$$a(t) = \frac{\lambda_r}{2} \cdot \frac{d_{TGO}(t)}{R_z/4} \quad \text{Gleichung 26}$$

Dabei ist λ_r die durchschnittliche Wellenlänge eines als sinusförmig angenommenen Rauigkeitsprofils. Durch die Annahme eines parabolischen Oxidationsgesetzes kann die anfängliche Phase der Schädigungsentwicklung dann durch eine Inkubationszeit t_i bis zum Erreichen der kritischen Oxiddicke beschrieben werden.

$$t_i = \frac{R_z^2}{16 \cdot k_p} \quad \text{Gleichung 27}$$

Dabei ist k_p die Oxidationskonstante eines parabolischen Oxidationsgesetzes. Das weitere Wachstum der Mikrorisse bis zum Versagen der Wärmedämmschicht durch Abplatzen wird als unterkritisches Risswachstum aufgefasst und simuliert. Dabei wird die primär treibende Kraft für den Rissfortschritt in thermisch induzierten Spannungen infolge der thermischen Fehlpassung beim Abkühlen gesehen.

3.3.5 Analyse des Schädigungsverlaufs durch Schallemission

Die Schallemissionsanalyse kann als In-situ-Verfahren zur Charakterisierung der Schädigungsvorgänge eingesetzt werden. Sie nutzt Schallimpulse, die als Folge lokaler Freisetzung von elastischer Energie entstehen, um eine zeitliche und örtliche Detektierung der mit den Energiefreisetzungen korrelierten Schädigungsvorgängen zu ermöglichen. Die Schallimpulse werden als Schallwellen in Form longitudinaler oder transversaler Modi oder als Oberflächenwellen ausgesandt.

Messaufbauten, bestehend aus einem oder mehreren, meist piezoelektrischen Schallaufnehmern, Vorverstärkern, Frequenzfiltern, Verstärkern sowie der Erfassungs-, Speicher-, Auswerte- und Ausgabeeinheit, erfassen diese Schallwellen und wandeln sie in weiterverarbeitbare elektrische Signale um. Die dabei erhaltenen Signale lassen sich durch die in Abbildung 28 dargestellte Wellenform beschreiben und durch eine Reihe von Parametern charakterisieren.

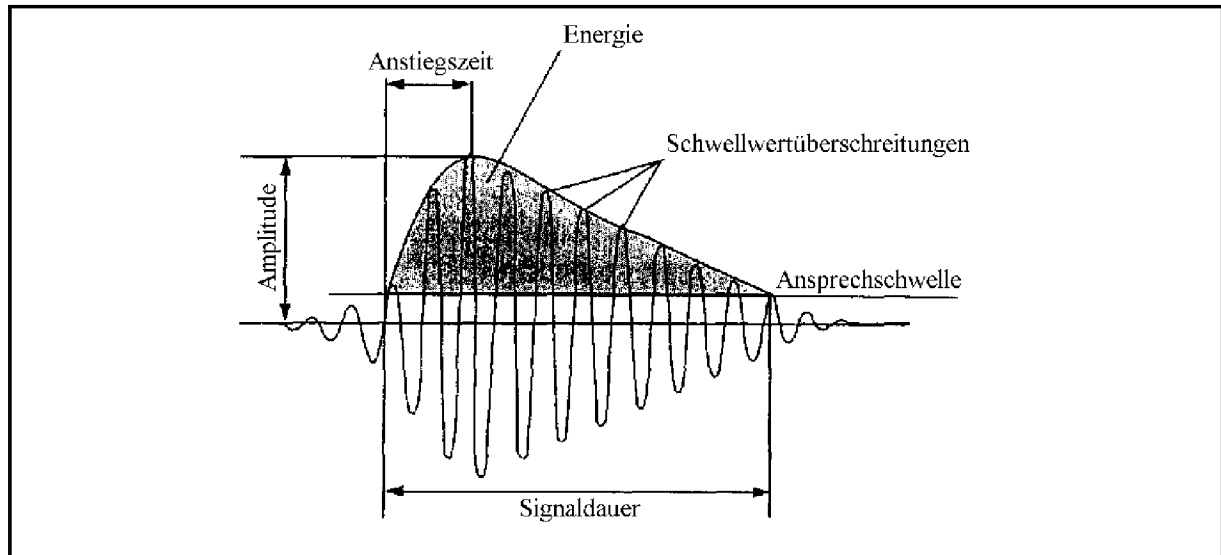


Abbildung 28: Schematische Darstellung eines Schallemissionssignals /94/

In der weiteren Beschreibung der Parameter werden die englischen Fachbegriffe aufgeführt, die sich auch in der gängigen Software wiederfinden. Ein Signal besteht aus mehreren Schallereignissen (Burst). Erst wenn eines dieser Schallereignisse eine vorgegebene Ansprechschwelle (Threshold) erstmalig überschreitet, beginnt die Identifizierung und Speicherung des Schallemissionssignals (Hit). Ein Hit besteht aus mehreren Schwellwertüberschreitungen. Die Summe der Schwellwertüberschreitungen ist ein Charakteristikum eines Schallemissionssignals, das in der Anzahl (Counts) dargestellt wird. Weitere Merkmale des Schallemissionssignals sind die Energie oder die Amplitude der maximalen Schwellwertüberschreitung. Zeitliche Merkmale sind die Anstiegszeit von der ersten zur maximalen Schwellwertüberschreitung (Rise time) oder die Signaldauer von der ersten zur letzten Schwellwertüberschreitung (Duration). Das Ende eines Signals wird definiert, indem festgelegt wird, dass in einer definierten Nachlaufzeit (Duration discrimination time) nach der letzten Schwellwertüberschreitung keine weitere Überschreitung erfasst wird. Bis zur Detektierung eines neuen Signals muss nach dem letzten Hit mindestens eine minimale Totzeit (Rearm time) vergangen sein.

Bei Einsatz mehrerer Schallaufnehmer kann bei Vorgabe der geometrischen Anordnung der Schallaufnehmer eine Lokalisierung der Schallemissionsquelle durchgeführt werden. Dazu wird der Auswertung ein Ortungssystem vorgegeben, das die Geometrie der Probe und die Positionen der Schallaufnehmer enthält. Aufgrund der so zur Verfügung gestellten Distanzen lässt sich durch Verrechnung der in den Datensätzen enthaltenen Ankunftszeiten der Schallemissionssignale mit der Schallgeschwindigkeit die Position auf der Probe, an der die Signale entstanden sind, bestimmen. Die zu einem Schallereignis gehörenden Schallemissionssignale werden so einem Ereignis (Event) zugeordnet. Die verschiedenen Ausbreitungsmodi der Wellen gehen mit unterschiedlichen Wellengeschwindigkeiten einher. Die sich dadurch einstellende zeitliche Verbreiterung des Schallsignals mit zunehmendem Abstand zum Entstehungsort kann zu einer Veränderung der charakteristischen Parameter, zum Beispiel der

Anstiegszeit, führen. Die verwendeten Materialien und Geometrien auf der Schalleiterstrecke beeinflussen das Signal.

An beschichteten Materialien sind bisher Untersuchungen der Schädigungsvorgänge in der Beschichtung, begleitend zu Kriechversuchen von Schmidt /94/ und Rostek /18/, bei Zugversuchen von Traxler /95/ und bei 4-Punkt-Biegeversuchen von Kucuk /96/ und Renusch /97/ bekannt geworden. Schallemissionsanalysen von beschichteten Werkstoffen unter thermozyklischer Belastung liegen von Baatz /98/, Voyer /99/, /100/, Fu /101/, Andrews /102/ und Renusch /87/ vor.

Bei Thermozyklierversuchen wurde eine Auswertung in Form der Anzahl der Schallemissionssignale oder der kumulierten Energie aller Signale über der Zeit gewählt. Sowohl innerhalb eines einzelnen Zyklus als auch im Vergleich mehrerer Zyklen lassen sich so Aussagen zum Schädigungsverhalten treffen. Von Voyer /99/ wurde die Verteilung der Schallemissionsrate und der Schallemissionsenergie genutzt, um Aussagen zur Aufteilung der Schallereignisse auf Aufheizphase oder Kühlphase zu erhalten. Es ergaben sich vermehrte Signale in der Kühlphase. Renusch /87/ fand bei Thermozyklen zwischen 1100°C und Raumtemperatur nur nennenswerte Signale in der Abkühlphase und bei Raumtemperatur. Durch begleitende Spannungsberechnung und materialographische Schliffe wurde von Voyer /99/ versucht, die Schallemissionsergebnisse mit dem Schädigungsverlauf zu korrelieren. Durch die Auftragung der Energiedichte der Schallemission über der Zeit konnte von Fu /101/ die Schädigung in der Kühlphase konkreter charakterisiert werden. Dabei zeigte sich, dass der überwiegende Anteil der Schallereignisse zu Beginn der Abkühlung entsteht. Aufgrund der Schwellwertüberschreitungen im Verlauf mehrerer Zyklen konnte von Baatz /98/ gezeigt werden, dass während der Aufheizphase viele Schwellwertüberschreitungen mit geringer Amplitude aufgezeichnet werden, die als Hinweis auf mehrere kleine Risse in quasi-stabilem Wachstum gedeutet wurden. Zu Beginn der Abkühlung wurden Schwellwertüberschreitungen mit großer Amplitude detektiert. Diese Signale konnten mit dem in den Spannungsberechnungen gefundenen Zugspannungsmaximum korreliert werden. Die Beobachtung, dass die Intensität und Rate der Schallemissionssignale bei Wiederholungen der Zyklen nicht abnimmt, führte zu der Annahme, dass irreversible Vorgänge, wie die Kriechverformung oder die Rissbildung, bei jedem Zyklus neue Spannungszustände entstehen lassen, die zu weiterer Rissausbreitung führen. Eine zeitliche Auflösung der Schallereignisse durch Voyer zeigte, dass die Mehrzahl der Schallereignisse in die Kühlphase des Zyklus fällt /100/. Dabei wurde durch begleitende Berechnungen dargestellt, dass vertikale Risse in der Aufheizphase durch axiale Zugspannungen, horizontale Risse nahe der Grenzfläche aber durch Druckspannungen beim Abkühlen entstehen /99/. In 4-Punkt-Biegeversuchen bei Raumtemperatur von Renusch /97/ konnten kritische Verformungen der Wärmedämmschicht unter Druck- und Zugbelastung anhand der Schallemission bestimmt werden. Unter Druckbelastung wurde ab 0,35% Stauchung in der Grenzfläche ein Anstieg der Schallemissionsenergie gemessen, der mit dem Entstehen von lateralen Delaminationsrissen korreliert werden konnte. Oberhalb von 1% Stauchung an der Grenzfläche wurde ein scharfer Anstieg der Energiewerte detektiert, der auf das Aufbrechen der Schicht zurückzuführen war. Unter Zugbeanspruchung wurde das Entstehen von senk-

rechten Rissen durch den Anstieg der Schallemissionsrate ab etwa 1% Dehnung dokumentiert.

Die Anwendung der Schallemissionsanalyse bei Kriechversuchen an Flachzugproben mit Wärmedämmschichtsystem ist von Schmidt /94/ unternommen worden. Ziel der Untersuchung war es, den Zeitpunkt des Abplatzens der Wärmedämmschicht zu bestimmen.

Das Eintreten des Schichtversagens konnte nicht bestimmt werden, jedoch ist es gelungen, Hinweise auf verschiedene Schädigungen zu geben. Die aufgezeichneten Signale ließen sich durch die Charakterisierungsparameter Anstiegszeit, Signaldauer und Schwellwertüberschreitungen pro Schallemissionssignal klassifizieren. Es wurden Signale mit sehr kurzen Anstiegszeiten und sehr wenigen Schwellwertüberschreitungen gefunden. Daneben wurde zwischen auflösbaren Signalen mit mittleren bis kurzen Anstiegszeiten und solchen, die durch eine sehr große Anstiegszeit und Dauer nicht als Einzelsignale dargestellt werden konnten, unterschieden. Über den Verlauf des Kriechens veränderte sich die Häufigkeit der Signale mit kurzer Anstiegszeit hin zu den Signalen mit langen Anstiegszeiten. Während der erste Signaltyp elektromagnetischen Störungen zugeordnet wurde, brachte Schmidt die anderen Signaltypen mit einem Übergang von Rissbildung und –fortschritt zu einem Losreißen und Verhaken abgeplatzter und haftender Schichtteile in Verbindung. Diese Zuordnung wird dadurch erklärt, dass zu Anfang die Rissbildung mit einzelnen, deutlich aufgelösten Schallsignalen überwiegt, während im weiteren Verlauf des Kriechversuchs das Abgleiten von abgelösten Spritzlagen vorherrscht. Der Vorgang des Abgleitens führt zu Losreiß- und Verhakungsvorgängen, die in schneller Folge ablaufen und so zu Kaskaden von Signalen führen. Da diese Einzelsignale nicht mehr aufgelöst werden können, kommt es zu einem Signal mit scheinbar höherer Anstiegszeit. Während also die Rissbildung als scharfes Knacken veranschaulicht werden kann, gleicht das Abgleiten der Spritzlagen einem Knirschgeräusch /94/.

In der Arbeit von Voyer /99/ wurde die Schallquelle von Rissereignissen in der Wärmedämmschicht lokalisiert. Allerdings ist eine in einem einfachen Modell beschreibbare Geometrie der Probe notwendig. Zudem sollten die Ausmaße der Probe eine gewisse Größe nicht unterschreiten, da die örtliche Auflösung der Lokalisierung bei kleinen Proben (≈ 5 mm /99/) ungenau ist.

4 Versuchsbeschreibung

4.1 Werkstoffe und Versuchsproben

4.1.1 Proben für die Untersuchung des Ermüdungsverhaltens

Als Grundwerkstoff für die Ermüdungsproben sind die einkristalline Nickelbasis-Superlegierung CMSX-4 und der polykristalline Nickelbasis-Werkstoff Vakumelt IN 792 CC + Hf eingesetzt worden. Die Proben beider Werkstoffe wurden von Doncasters Precision Castings Bochum GmbH (früher TFB Feingußwerk Bochum GmbH) nach dem Feingussverfahren als Hohlrohlinge hergestellt. Die Proben aus dem Werkstoff CMSX-4 sind durch gerichtete einkristalline Erstarrung in $\langle 001 \rangle$ -Richtung orientiert, während die Proben aus IN 792 CC + Hf nach dem Verfahren „conventionally casted“ (CC) gegossen wurden. Die angelieferten Rohlinge sind in der Zentralabteilung Technologie (ZAT) des Forschungszentrums Jülich auf Maß gearbeitet worden. Die Probengeometrien der Ermüdungshohlproben sind in Abbildung 29 für den Werkstoff CMSX-4 und in Abbildung 30 für den Werkstoff IN 792 CC dargestellt.

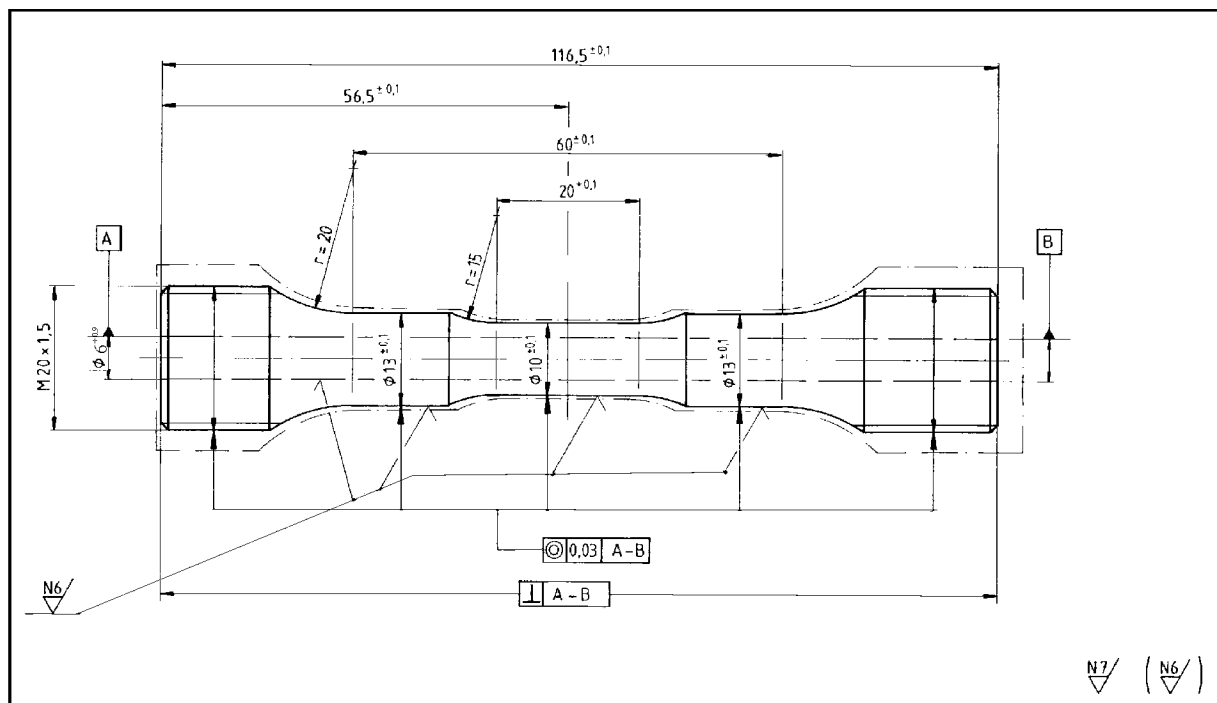


Abbildung 29: Probengeometrie der Ermüdungsproben aus CMSX-4

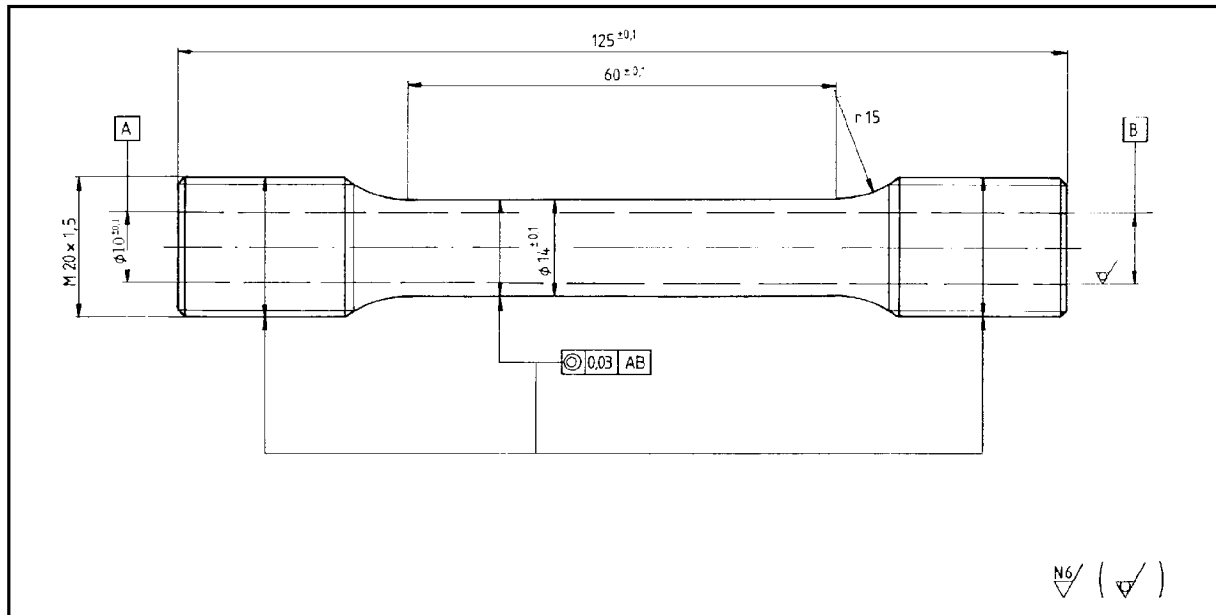


Abbildung 30: Probengeometrie der Ermüdungsproben aus IN 792 CC + Hf

Die Anteile der wichtigsten Legierungsbestandteile der Werkstoffe CMSX-4 und IN 792 CC + Hf sind in Tabelle 2 dargestellt.

Element [Gew. %]	Ni	Cr	Al	Ti	Ta	W
CMSX-4	Rest	6,5	5,64	1,03	6,5	6,4
IN 792 CC + Hf	Rest	12,44	3,43	3,83	4,1	4,07
Element [Gew. %]	Mo	Co	Re	Hf	C	Zr
CMSX-4	0,6	9,6	2,9	0,11	0,003	0,001
IN 792 CC + Hf	1,85	8,99	-	1,3	0,081	0,016

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung von CMSX-4 und IN 792 CC + Hf nach Herstellerangabe in Gewichtsprozent

Auf die zu beschichtenden Proben wurden im Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik (IWV 1) des Forschungszentrums Jülich mittels Vakuum-Plasmaspritzens eine nominell 150 µm dicke Korrosionsschutzschicht (BC) auf der gesamten Probenlänge bis zu den Gewindeschultern aufgebracht. Die Zusammensetzung des Pulvers der Korrosionsschutzschicht ist nach Herstellerangabe in Tabelle 3 dargestellt.

Element	Ni	Co	Cr	Al	Y	Hf
Gew.%	48,3	21,1	17,1	12,6	0,61	0,4

Tabelle 3: Chemische Zusammensetzung des Pulvers für die Korrosionsschutzschicht nach Herstellerangabe

Die Wärmedämmschicht (TBC) wurde ebenfalls im Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik (IWV 1) des Forschungszentrums Jülich durch atmosphärisches Plasmaspritzen aufgebracht. Die chemische Zusammensetzung des von Sulzer Metco gelieferten Pulvers 204 NS für die nominell 300 µm dicke Wärmedämmschicht ist nach Herstellerangabe in Tabelle 4 dargestellt.

Element	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	HfO ₂
Gew. %	Rest	7,6	1,6

Tabelle 4: Chemische Zusammensetzung des Pulvers 204 NS nach Herstellerangabe

Die Proben aus CMSX-4 und aus IN 792 CC + Hf erhielten die in Tabelle 5 beziehungsweise Tabelle 6 angegebene Wärmebehandlung. Zum besseren Vergleich erhielten sowohl die beschichteten als auch die unbeschichteten Proben aus dem Werkstoff CMSX-4 die gleiche Wärmebehandlung, indem alle Proben auch der Diffusionsglühung unterworfen wurden.

Lösungsglühen	
Vakuum 1280°C für 0,2 h	Abkühlung: > 150 °C/min mit Argon Argon-Partialdruck: 1 mbar
Vakuum 1290°C für 3,0 h	
Vakuum 1305°C für 6,0 h	
Auslagerung	
Vakuum 1140°C für 6,0 h	Gasumwälzung
Diffusionsglühen	
Vakuum 1080°C für 4 h	Abkühlung: > 150 °C/min mit Argon
Ausscheidungsglühen	
Vakuum 870°C für 20h	Abkühlung: > 150 °C/min mit Argon

Tabelle 5: Wärmebehandlung der Proben aus CMSX-4

Diffusionsglühen	
Vakuum 1120°C für 2 h	Aufheizung: 18°C/min Abkühlung: 20-40°C/min mit Schutzgas
Ausscheidungsglühen	
Atmosphäre 845°C für 24h	Aufheizung: 18°C/min

Tabelle 6: Wärmebehandlung der Proben aus IN 792 CC + Hf

Tabelle 7 gibt eine Übersicht über die Behandlung der Proben aus CMSX-4 und IN 792 CC + Hf.

	CMSX-4	CMSX4 +BC	CMSX4 +TBC	IN 792	IN 792 +BC	IN 792 +TBC
Lösungsglühen	+	+	+	-	-	-
Auslagerung	+	+	+	-	-	-
Beschichtung BC	-	+	+	-	+	+
Diffusionsglühen	+	+	+	-	+	+
Ausscheidungsglühen	+	+	+	-	+	+
Beschichtung TBC	-	-	+	-	-	+
Anzahl	8	8	13	7	6	3

Tabelle 7: Übersicht über die Behandlung der Proben aus CMSX-4 und IN 792 CC + Hf

Nach der Beschichtung mit Wärmedämmschicht ist eine Ermüdungsprobe aus CMSX-4 für 500 Stunden bei 1050°C an Atmosphäre voroxidiert worden.

Die prüffertigen Ermüdungsproben aus CMSX-4 in unbeschichtetem Zustand, mit Korrosionsschutzschicht und mit dem Beschichtungssystem aus Korrosionsschutzschicht und Wärmedämmschicht sind in Abbildung 31 dargestellt.

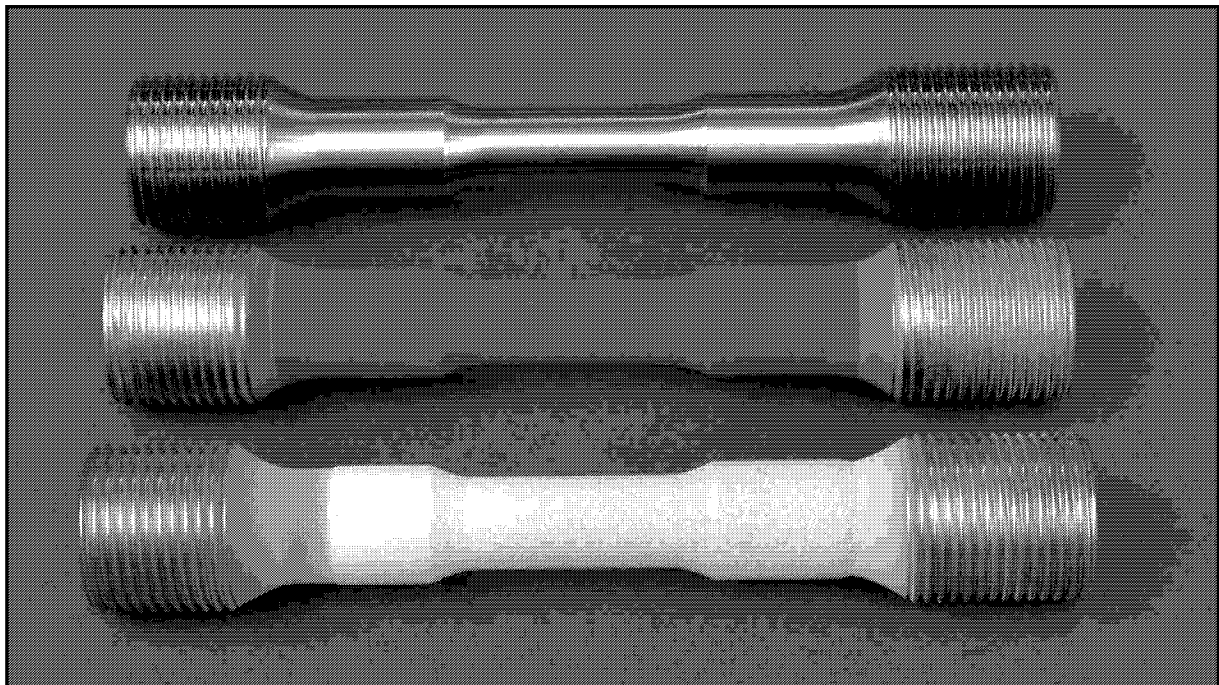


Abbildung 31: Prüffertige Ermüdungsproben aus CMSX-4; unbeschichtet (oben), mit Korrosionsschutzschicht (Mitte) und mit Wärmedämmschichtsystem (unten)

Die Proben aus CMSX-4 für den TMF-Versuch wurden auf etwa 60 mm Länge um die Mitte der Messlänge beschichtet. Auf die Proben aus IN 792 CC wurde die Wärmedämmschicht über die gesamte Probenlänge bis an die Gewindeschultern aufgebracht. Da die CrNi-Drähte

zur Dehnungsaufnahme auf den Proben aus CMSX-4 für den TMF-Versuch und auf den Proben aus IN 792 CC in dem mit Wärmedämmschicht zu beschichtenden Bereich der Proben angebracht werden mussten, um so eine vollständig beschichtete Messlänge zu erhalten, wurden die Drähte vor dem Aufbringen der Wärmedämmschicht entlang des Umfangs auf die Korrosionsschutzschicht aufgepunktet. Die für den LCF-Versuch bestimmten Proben aus CMSX-4 wurden nur auf etwa 40 mm Länge um die Mitte der Messlänge beschichtet, so dass gerade die zylindrische Messlänge und der Durchmesserübergang mit der Wärmedämmschicht bedeckt waren. An diesen Proben sind die Drähte nach der Beschichtung der Proben mit der Wärmedämmschicht aufgepunktet worden.

Die mit dem Wärmedämmschichtsystem beschichteten Proben für TMF-Versuche wurden vor dem Versuch mit einer Absorptionsschicht beschichtet, um die Absorption der Infrarot-Strahlung der Halogen-Lampen im TMF-Strahlungssofen zu erhöhen. Dazu ist eine dünne absorptionsfähige Schicht aus Bitterlösung, einer Fe_3O_4 -haltigen Seifenlösung, aufgebracht worden. Diese Beschichtung wurde 24 Stunden bei 100°C getrocknet und dann eine Stunde bei der höchsten Temperatur der TMF-Versuche von 950°C stabilisiert.

Die Mikrostruktur der Beschichtung einer prüffertigen Ermüdungsprobe und ein Detail der Mikrostruktur der Korrosionsschutzschicht ist in Abbildung 32 dargestellt. Die Struktur der Wärmedämmschicht an der Grenzfläche zur Korrosionsschutzschicht sowie die thermisch gewachsene Oxidschicht einer voroxidierten Probe zeigt Abbildung 33.

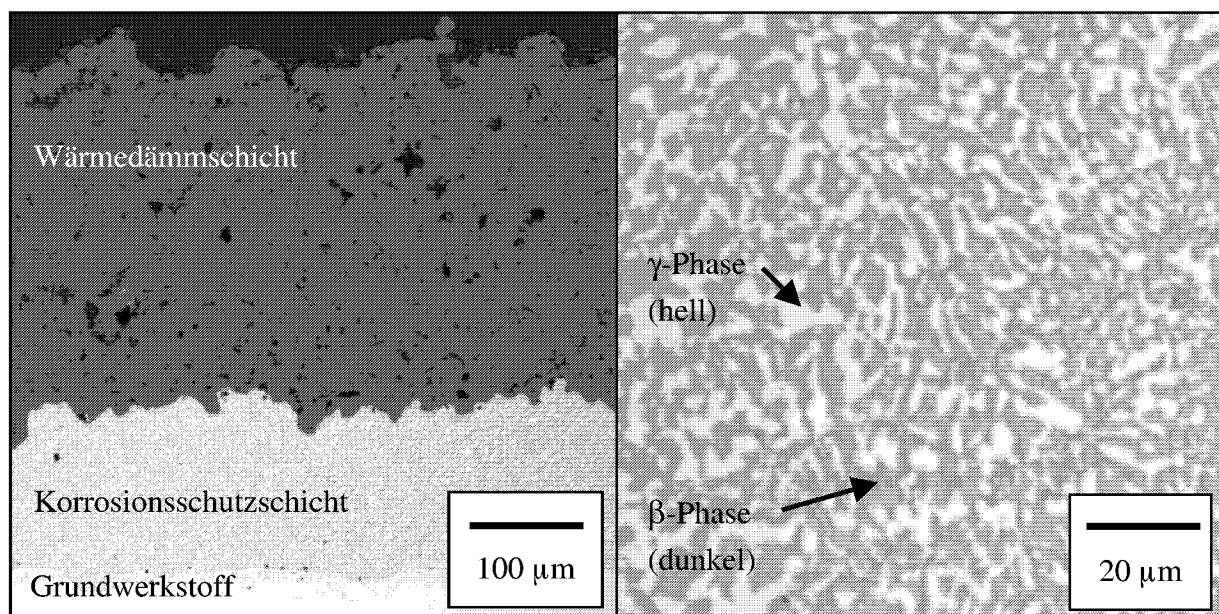


Abbildung 32: Mikrostruktur einer prüffertigen Ermüdungsprobe, Übersicht (links), Mikrostruktur der Korrosionsschutzschicht (rechts)

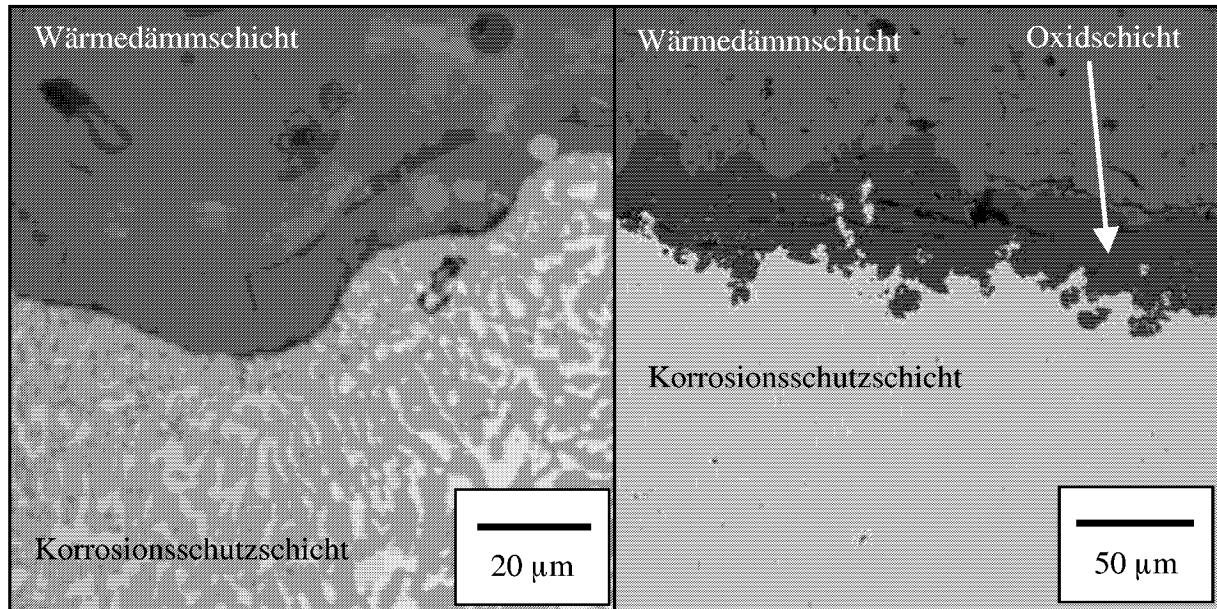


Abbildung 33: Details der Mikrostruktur; Grenzfläche der Wärmedämmschicht (links), Oxidschicht nach Voroxidation

Nach der Wärmebehandlung wies die Korrosionsschutzschicht eine geringe Porosität von $< 0,1\%$ auf. Die Oberfläche der Schicht hatte typische Rauigkeitswerte von $R_a = 6,3 \mu\text{m}$ ($R_z \approx 22 \mu\text{m}$). Auswertungen der Phasenverteilung der Korrosionsschutzschicht mit einem Grauwert-Abstufungsverfahren an den abgebildeten Gefügebildern ergaben einen Flächenanteil der γ - und β -Phase von 29,4 zu 70,6%.

4.1.2 Proben für die Untersuchung des Verformungsverhaltens

Das Verformungsverhalten der Beschichtungswerkstoffe ist in dieser Arbeit in Druckversuchen untersucht worden. Zur Durchführung von Verformungsexperimenten und Kriechversuchen unter Druckbelastung wurden separierte Wärmedämmschichten und separierte Korrosionsschutzschichten sowie Vollproben aus Korrosionsschutzschichtmaterial hergestellt.

4.1.2.1 Herstellung separierter Wärmedämmschichten

Unter der Zielsetzung, freistehende Proben aus einer dünnen Beschichtung herzustellen, deren Mikrostruktur möglichst nahe dem Gefügezustand im Schichtsystem ist, wurde im Rahmen dieser Arbeit das im Folgenden beschriebene Verfahren zur Herstellung der separierten Wärmedämmschichten entwickelt und erfolgreich zur Probenherstellung genutzt. Um dünne Schichten herstellen zu können, musste die Zerstörung der Schichtproben durch thermisch induzierte Spannungen bei der Abkühlung nach der Beschichtung durch eine geeignete Wahl eines Substratwerkstoffs ausgeschlossen werden. Der Substratwerkstoff ist so gewählt worden, dass ein Verfahren des selektiven Ätzens gefunden werden konnte, das nur das Trägermaterial entfernte, ohne die Keramik anzugreifen. Ferner mussten Werkstoff und Verfahren durch vorhergehende Versuche so aufeinander abgestimmt werden, dass bei der Ätzung des Substratwerkstoffs die Wärmedämmschicht nicht zerstört wurde. Für die Qualität

der separierten Beschichtungen waren die Hauptkriterien eine gleichmäßige und reproduzierbare Geometrie sowie die Sauberkeit der Grenzfläche der Wärmedämmschicht von verbliebenen Partikeln des Substratwerkstoffs.

Zunächst wurde zur Herstellung des Trägers ein Präzisionsrohr aus Stahl (S235) mit einem Innendurchmesser von 10 mm spanend auf einem Dorn zur Werkstückaufnahme auf 14 mm Durchmesser bearbeitet. Die zulässigen Abweichungen wurden mit den Anforderungen an die Zylinderformtoleranz der Mantelflächen von 0,05 mm und an die Rechtwinkligkeitstoleranz der Stirnflächen von 0,01 mm in Bezug auf die Rotationsachse gegeben. Als Oberflächenrauigkeit wurde $R_a = 12,5 \mu\text{m}$ spezifiziert. Auf die äußere Mantelfläche des Rohrs wurde am Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik (IWV 1) des Forschungszentrums Jülich eine 600 μm dicke Wärmedämmschicht mittels atmosphärischen Plasmaspritzens aufgebracht. Die chemische Zusammensetzung des Pulvers (204 NS von Sulzer Metco) ist in Tabelle 4 angegeben. Um eine Bezugsfläche zu erhalten, wurde die Mantelfläche der beschichteten Rohre auf eine Oberflächenrauigkeit von $R_a = 3,2 \mu\text{m}$ übergeschliffen. Der beschichtete Träger ist dann durch Aufschleifen der Wärmedämmschicht und funkenerosives Trennen des Trägerrohrs in mehrere Teilstücke von 12 mm Länge getrennt worden. Diese Rohrstücke wurden abschließend an den Stirnflächen geläppt, um die geforderte Planparallelität der Stirnflächen und die Rechtwinkligkeit der Stirnflächen zur Mantelfläche zu erreichen. Abbildung 34 stellt die Geometrie der beschichteten Rohrstücke dar.

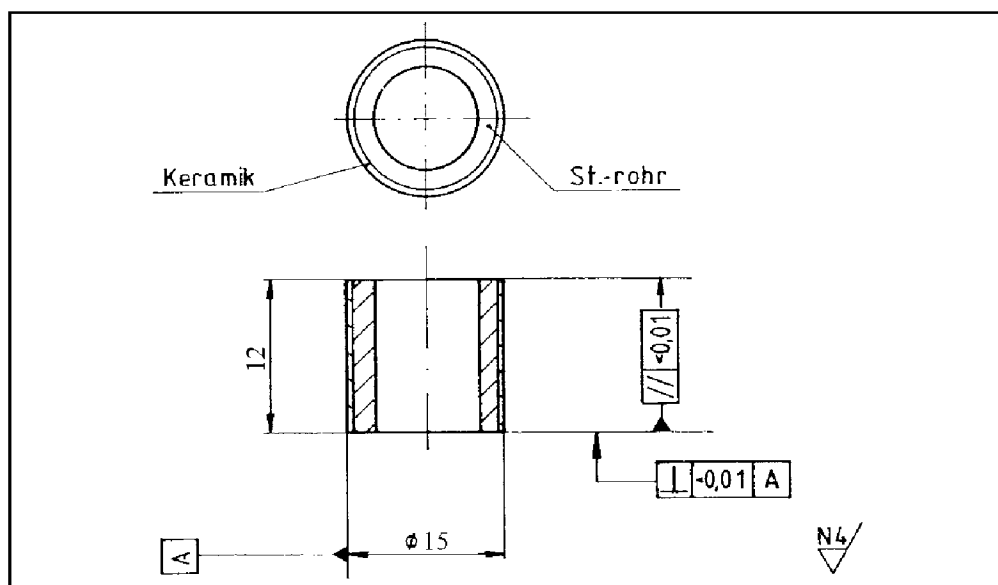


Abbildung 34: Geometrie der Rohrstücke mit Wärmedämmschicht

Abschließend wurde das Trägersubstrat mittels chemischen Ätzens vollständig entfernt. Dazu wurde eine etwa 50%-ige Verdünnung einer Mischung zu gleichen Teilen von 32%-iger Salzsäure (HCl) und 65%-iger Salpetersäure (HNO₃) verwendet. Nach der Lösung des Stahls wurden die verbleibenden separierten Wärmedämmschichten mehrfach in vollentsalztem Wasser ausgekocht und zuletzt 12 Stunden bei 100°C getrocknet. Eine prüffertige separierte

Wärmedämmschicht und die Mikrostruktur einer prüffertigen separierten Wärmedämmschicht im Längsschliff sind in Abbildung 35 dargestellt.

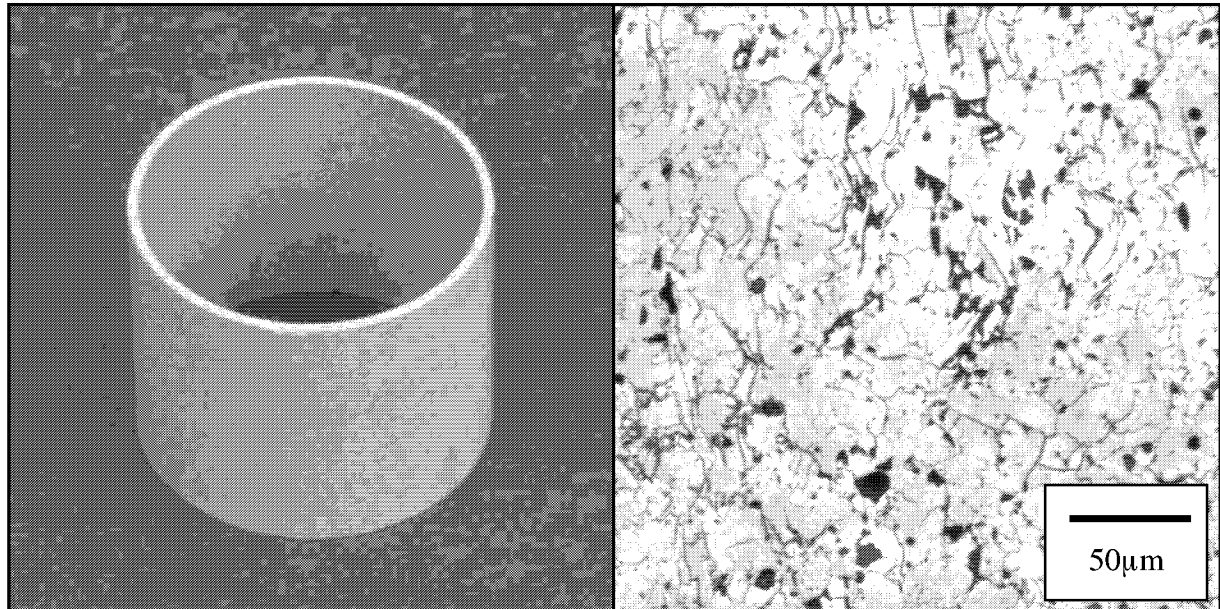


Abbildung 35: Prüffertige separierte Wärmedämmschicht; Ansicht (links); Mikrostruktur (rechts)

Die so erhaltenen Proben wurden bezüglich ihrer Länge und Wandstärke (an vier Stellen entlang des Umfangs auf mittlerer Probenhöhe) vermessen. Die dabei erreichte Standardabweichung der Wandstärke lag unter 10%. Die Oberfläche der Schichten hatte einen Mittenrauwert von $R_a = 3,2 \mu\text{m}$ auf der geschliffenen Außenmantelfläche. Die Rauheit der inneren Mantelfläche entspricht der des Substrats mit einem Mittenrauwert von $R_a = 12,5 \mu\text{m}$. Es wurden bei EDX-Messungen auf der Innenseite des Rohres keine Reste des Substratwerkstoffs an der vormaligen Grenzfläche entdeckt.

Einige separierte Schichten sind vor der Untersuchung des Verformungsverhaltens für 100 und 1000 Stunden bei 1050°C an Atmosphäre ausgelagert worden.

4.1.2.2 Herstellung der Proben aus Korrosionsschutzschichtmaterial

Herstellung der Vollproben aus Korrosionsschutzschichtmaterial

Die Vollproben wurden im Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik (IWV 1) des Forschungszentrums Jülich hergestellt. Die chemische Zusammensetzung des Pulvers der Korrosionsschutzschicht ist nach Herstellerangabe in Tabelle 3 dargestellt. Durch Vakuum-Plasmaspritzen wurde eine etwa 10 mm dicke Schicht auf eine Trägerplatte aus Stahl aufgebracht. Aus dieser Schicht wurden dann zylindrische Proben funkenerosiv herausgetrennt. Die Abmaße der Proben, deren Rotationsachse senkrecht oder parallel zur Beschichtungsrichtung liegt, sind in Tabelle 8 dargestellt.

Lage zur Beschichtungsrichtung	senkrecht	parallel
Durchmesser [mm]	7	9 - 10
Höhe [mm]	7	10
Anzahl	6	1

Tabelle 8: Übersicht über die Abmaße der Vollproben aus Korrosionsschutzschichtmaterial

Die Proben sind nach dem Trennen einer zweistufigen Wärmebehandlung unterzogen worden. Die Diffusionsglühung und die Ausscheidungsglühung für den Grundwerkstoff gemäß Tabelle 5 sind im Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik (IWV 1) des Forschungszentrums Jülich durchgeführt worden. Abweichend von Tabelle 5 ergab sich die Abkühlrate aus dem passiven Abkühlverhalten des Ofens. Dadurch stellte sich für den Temperaturbereich bis 780°C eine Abkühlrate von etwa 72°C/min, bis 640°C von 37°C/min und unterhalb 640°C von < 13°C/min ein. In Abbildung 36 ist die Mikrostruktur der wärmebehandelten Vollproben aus Korrosionsschutzschichtmaterial im Längs- und im Querschliff dargestellt.

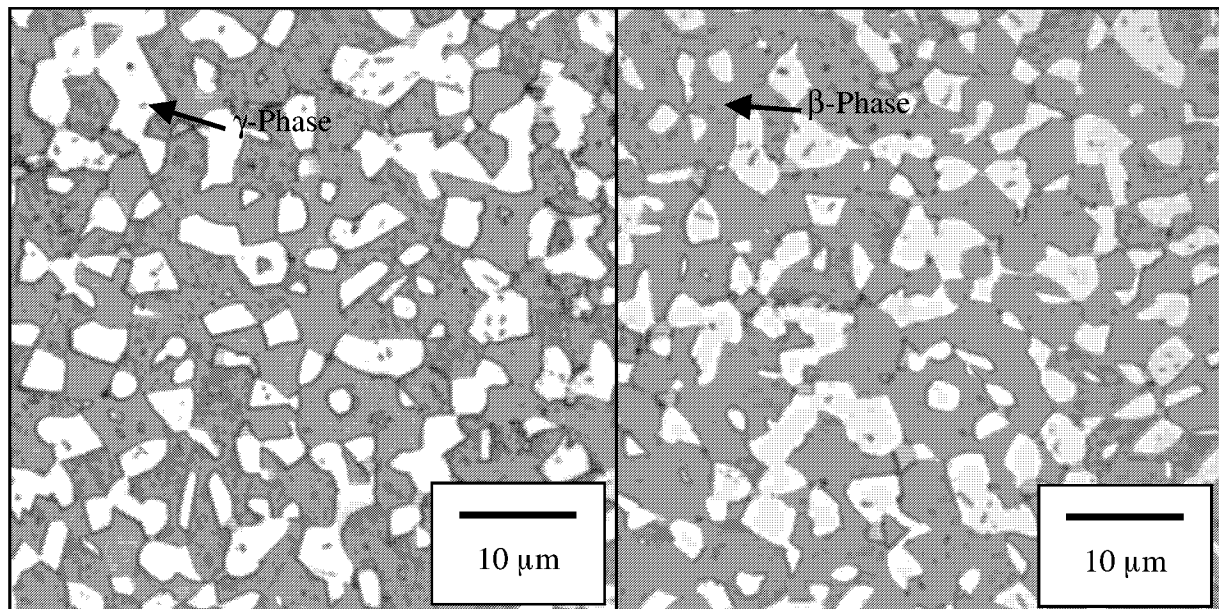


Abbildung 36: Mikrostruktur der prüffertigen Vollproben aus Korrosionsschutzschichtmaterial; Längsschliff, Ansicht parallel zur Beschichtungsrichtung (links), Querschliff, Ansicht senkrecht zur Beschichtungsrichtung (rechts)

Die Mikrostruktur der wärmebehandelten Proben im Längs- und Querschliff zeigt keinen sichtbaren Einfluss der Lage zur Beschichtungsrichtung auf die Mikrostruktur. Die mit dem Grauwert-Abstufungsverfahren bestimmten Flächenanteile der γ - und β -Phase sind 29 zu 71%.

Herstellung separierter Korrosionsschutzschichten

Um eine Korrosionsschutzschichtprobe in Form einer dünnen Beschichtung herstellen zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Verfahren zur Herstellung von separierten Korrosionsschutzschichten aus maximal 400 μm dicken Beschichtungen entwickelt.

Zur Herstellung dieser separierten Korrosionsschutzschichten ist eine maximal 400 μm dicke Korrosionsschutzschicht der chemischen Zusammensetzung nach Tabelle 3 auf einen zylindrischen Träger aus Stahl (S235) aufgebracht worden. Dazu wurde Rundmaterial spanend auf 14 mm Durchmesser mit den Anforderungen an die Gesamttrundlauf-toleranz der Mantelfläche von 0,005 μm und die Rechtwinkligkeitstoleranz der Stirnflächen von 0,01 μm zur Achse bearbeitet. Die geforderte Oberflächenrauigkeit lag bei $R_a = 0,8 \mu\text{m}$. Auf die Mantelfläche dieser Stange wurde eine nominell 300 μm oder 400 μm dicke Korrosionsschutzschicht mittels Vakuum-Plasmaspritzens im Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik (IWV 1) des Forschungszentrums Jülich aufgetragen. Um eine Bezugsfläche zu erhalten, ist die Mantelfläche der beschichteten Rohre auf eine Oberflächenrauigkeit von $R_a = 0,8 \mu\text{m}$ geschliffen worden. Aus dem so hergestellten beschichteten Substratträger wurden dann mehrere separierte Schichten von 200 μm oder 300 μm Wandstärke hergestellt. Dazu ist die Schicht auf dem entsprechenden Radius in axialer Richtung funkenerosiv getrennt worden, so dass der Schnitt oberhalb der Grenzfläche vom Stahl zur Korrosionsschutzschicht verlief und die einzuhaltende Koaxialitätstoleranz der inneren und äußeren Mantelfläche von 0,01 μm eingehalten wurde. Die an ihrer inneren Mantelfläche gelösten Rohrstücke sind dann in Längsrichtung auf 12 mm Länge geschnitten und an den Stirnflächen geschliffen worden, um die Parallelitäts- und Rechtwinkligkeitstoleranzen einzuhalten. Die Probengeometrie ist in Abbildung 37 dargestellt.

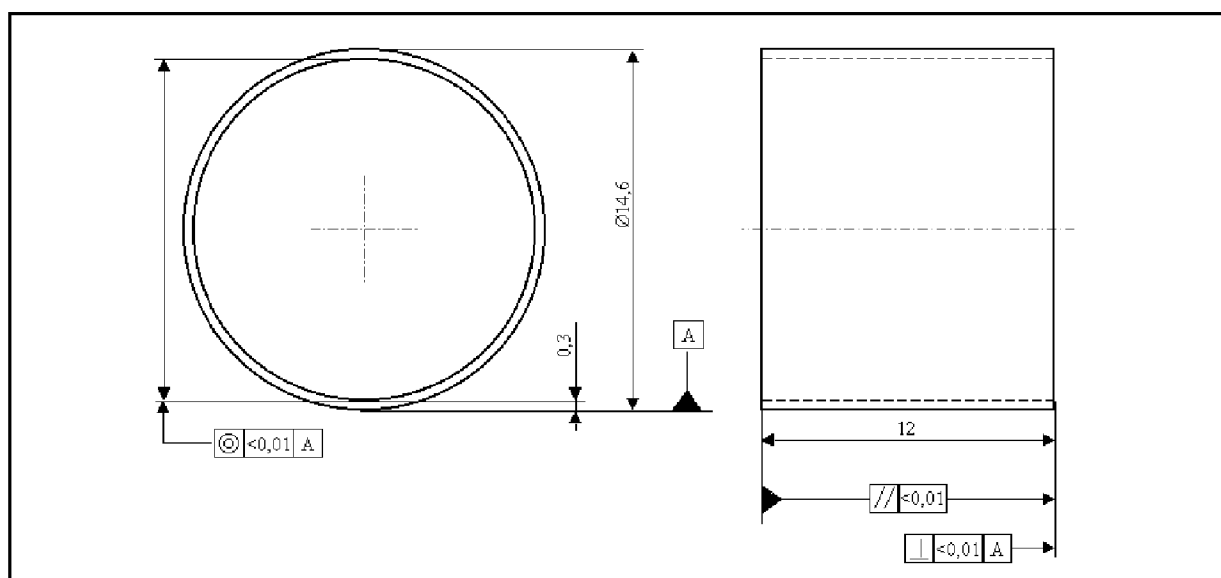


Abbildung 37: Probengeometrie der separierten Schichten aus Korrosionsschutzschicht

An die Herstellung dieser Proben schlossen sich die Diffusionsglühung und Ausscheidungs-glühung für den Grundwerkstoff gemäß Tabelle 5 an. Die so erhaltenen Proben sind bezüglich

ihrer Länge und Wandstärke (an vier Punkten entlang des Umfangs auf mittlerer Probenhöhe) vermessen worden. Zudem wurden in jeder Charge eines Trägers Stichproben einer EDX-Messung auf der Innenseite der rohrförmigen Proben gemacht, um eventuell vorhandene Reste des Stahlträgers zu detektieren. Eine prüffertige separierte Korrosionsschutzschicht ist in Abbildung 38 dargestellt.

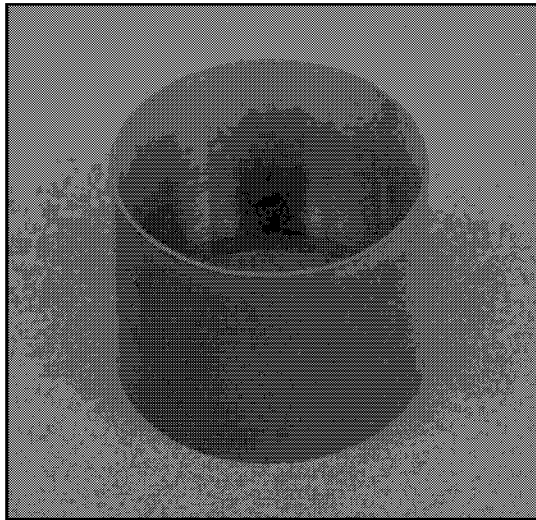


Abbildung 38: Prüffertige separierte Korrosionsschutzschicht

Nach der gleichen Wärmebehandlung haben sich zwei unterschiedliche Gefüge eingestellt, die im Weiteren als Gefüge A und B bezeichnet werden. Die Ursachen der unterschiedlichen Gefüge konnten aus den zur Verfügung stehenden Informationen nicht geklärt werden, sie haben aber Auswirkung auf das untersuchte mechanische Verformungsverhalten. In Abbildung 39 ist die Mikrostruktur prüffertiger separierter Korrosionsschutzschichten mit Gefüge A und B dargestellt.

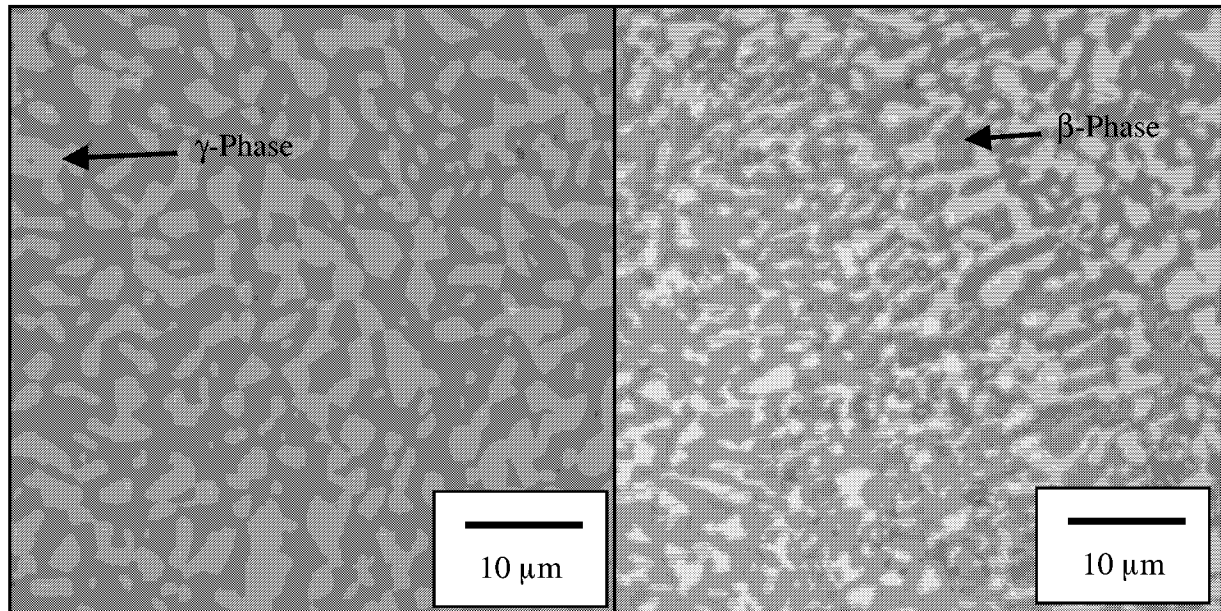


Abbildung 39: Mikrostruktur der prüffertigen separierten Korrosionsschutzschichten im Längsschliff, Ansicht parallel zur Beschichtungsrichtung; Gefüge A (links), Gefüge B (rechts)

Das Grauwert-Abstufungsverfahren ergab Flächenanteile der γ - und β -Phase von 33 zu 67% für den Ausgangszustand des Gefüges A und 36 zu 64% für den Ausgangszustand des Gefüges B.

Herstellung der Zugproben aus separierter Korrosionsschutzschicht

Flachzugproben aus Korrosionsschutzschichtmaterial sind durch Auftragen einer dünnen Schicht durch Vakuum-Plasmaspritzen auf eine Trägerplatte aus der Nickelbasislegierung IN 617 im Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik (IWV 1) des Forschungszentrums Jülich hergestellt worden. Dazu wurde die Trägerplatte mit den Anforderungen an die Parallelitätstoleranz und die Ebenheitstoleranz der zu beschichtenden Fläche von $0,01 \mu\text{m}$ bearbeitet. Die geforderte Oberflächenrauigkeit lag bei $R_a = 0,8 \mu\text{m}$. Auf diese Fläche ist dann eine nominell $800 \mu\text{m}$ dicke Korrosionsschutzschicht mittels Vakuum-Plasmaspritzens aufgetragen worden. Um eine Bezugsfläche zu erhalten, wurde die Oberfläche der Beschichtung auf eine Oberflächenrauigkeit von $R_a = 0,8 \mu\text{m}$ übergeschliffen. Aus dem so hergestellten Träger sind dann mehrere separierte Schichten von $400 \mu\text{m}$ Wandstärke funkenerosiv herausgetrennt worden. Die zunächst auf ihre laterale Geometrie geschnittenen Proben wurden dann oberhalb der Grenzfläche vom Substrat zur Korrosionsschutzschicht unter Einhaltung der geforderten Toleranzen an Ebenheit und Parallelität funkenerosiv getrennt. Die Geometrie der Zugproben ist in Abbildung 40 dargestellt.

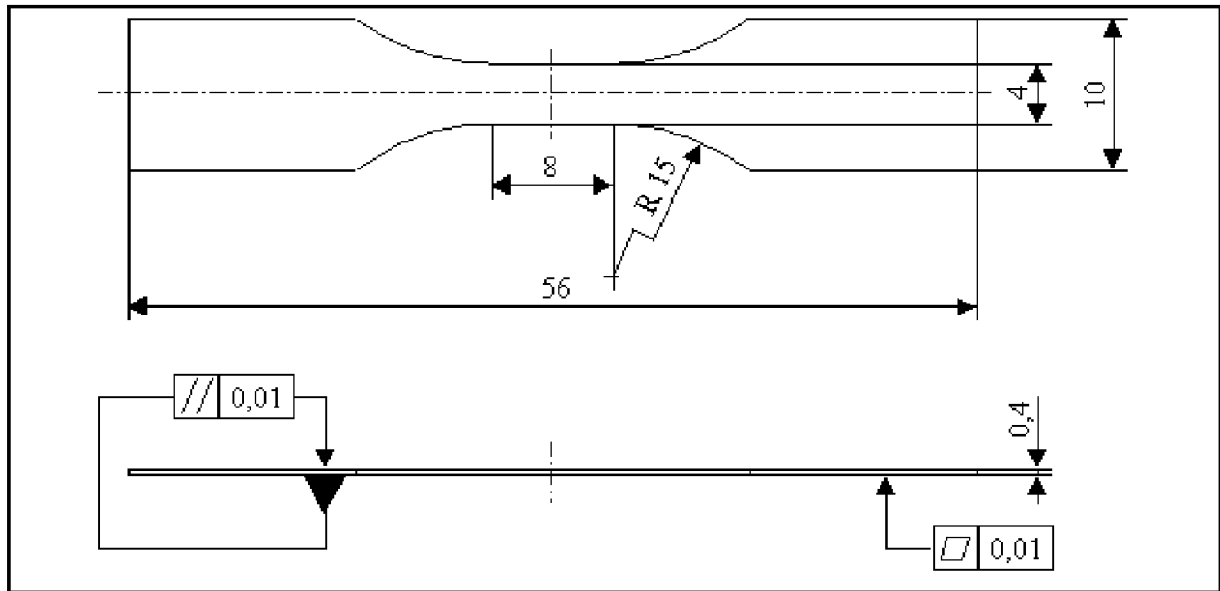


Abbildung 40: Geometrie der Flachzugproben aus Korrosionsschutzschicht

An die Herstellung dieser Proben schloss sich die Wärmebehandlung in Form einer Diffusionsglühung und einer Ausscheidungsglühung für den Grundwerkstoff gemäß Tabelle 5 an. Nach der Wärmebehandlung führten verbliebene Eigenspannungen zu einer Krümmung der separierten Schichten, daher wurden die Zugproben bei 800°C für 20 Stunden zwischen den planen Ebenen von zwei Al_2O_3 -Platten durch das Gewicht der oberen Platte geglättet.

4.2 Versuchsdurchführung

4.2.1 Durchführung der Untersuchung des Ermüdungsverhaltens

4.2.1.1 Low-Cycle-Fatigue

Für die LCF-Versuche (Low-Cycle-Fatigue) wurde ein servo-hydraulisches Prüfsystem von Instron Wolpert GmbH genutzt. Die Prüfmaschine bestand aus einem 250 kN-Lastrahmen mit wassergekühlter Lastmessdose (125 kN dyn./250 kN stat.) von MTS Systems GmbH. Die Prüfmaschine war mit einer Schmelzmetall-Spannvorrichtung zur biegemomentfreien Einspannung der Proben ausgerüstet. Zur Dehnungsmessung diente ein Hochtemperatur-Extensometer von MTS Systems GmbH mit 50 mm Ausgangslänge und $\pm 2,5$ mm Messbereich. Der Dehnungsmessstreifen des Extensometers wurde direkt wassergekühlt und zusätzlich durch ein wassergekühltes Blech vor der Wärmeeinstrahlung geschützt. Die Erfassung der Längenänderung erfolgte durch Keramiktaster aus Al_2O_3 . Diese Taster wurden mittels Federdruck auf die an die Probe in Umfangsrichtung gepunkteten CrNi-Drähte mit 0,5 mm Durchmesser aufgedrückt. Den Versuch steuerte ein computergestütztes Steuerungsprogramm (LCF Programm Version 6.4) von Instron Wolpert GmbH.

Zur Probenheizung diente eine wassergekühlte Induktionsspule, die mit einem 10 kW-Hochfrequenzgenerator von Hüttinger Elektronik GmbH & Co KG mit einem Wechselstrom

von 200 KHz Hochfrequenz beaufschlagt worden ist. Die Induktionsspule war konzentrisch um die Probenachse angeordnet. Die Form der Wicklungen musste für jeden Versuch dem angestrebten Temperaturprofil angepasst werden. Bei der induktiven Erwärmung wird die Leistung nach dem Transformatorprinzip auf die Probe übertragen. Der elektrische Wechselstrom in der gekühlten Kupferspule bewirkt elektromagnetische Wechselfelder, die in der Wand der Probe elektrische Wirbelströme erzeugen, wodurch die Probe aufgrund ihres elektrischen Widerstandes aufgeheizt wird. Die Wärmeeinbringung kann durch die Form der Spule und die Frequenz beeinflusst werden. Die Frequenz des magnetischen Wechselfeldes bestimmt, abhängig vom Material, die Eindringtiefe der elektrischen Wirbelströme in die Probe. Die Spulenform legt deren räumliche Verteilung fest. Die in der Probenwand induzierten elektrischen Wechselströme erzeugen wiederum ein magnetisches Wechselfeld, so dass bei hohen Frequenzen nur noch die Außenhaut der Probe Strom führt (Skin-Effekt) und das Material aufheizt [6]. Die Eindringtiefe δ , die Tiefe, in der die Stromdichte auf $1/e$ abgesunken ist, kann als Funktion der Frequenz f nach [103]

$$\delta = 503 \cdot \sqrt{\frac{\rho_{el}}{f \cdot \mu}} \quad \text{Gleichung 28}$$

mit der Permeabilität μ von 1,002 und dem spezifischen elektrischen Widerstand ρ_{el} einer Nickelbasis-Superlegierung von $0,1 \, \Omega \cdot \text{mm}^2 \cdot \text{m}^{-1}$ bei 1000°C berechnet werden. Für die Frequenz von 200 kHz ergab sich eine Eindringtiefe von $360 \, \mu\text{m}$.

An polykristallinen Proben wurden drei Thermoelemente aufgepunktet. Zwei Elemente saßen auf 50 mm Abstand an den Rändern der Messlänge. Ein weiteres Element wurde in der Mitte der Messlänge aufgebracht. An einkristallinen Proben ist zur Vermeidung von Rissinitiation das Thermoelement innerhalb der Messlänge nicht aufgepunktet worden, sondern zwei Thermoelemente wurden abgedeckt durch Quarzseide mit dünnem CrNi-Draht aufgebunden. Die Temperaturmessung erfolgte durch Pt/PtRh-Thermoelemente (Typ S). Ein Element diente dem verwendeten Eurotherm-Regler (Typ 2404) zur Temperaturregelung. Durch mehrere Messpunkte entlang der Probenlängsachse wurde eine gleichmäßige axiale Temperaturverteilung durch Veränderung der Geometrie der Induktionsspule eingestellt. Dabei ist an unbeschichteten Proben und Proben mit Korrosionsschutzschicht eine maximale Temperaturabweichung von $\pm 10^\circ\text{C}$ in der Messlänge der Proben eingestellt worden.

Zur Aufheizung der mit keramischen Wärmedämmschichten beschichteten Proben konnte nicht wie an den metallischen Proben eine direkte induktive Beheizung des Probenkörpers genutzt werden. Da die keramischen Wärmedämmschichten nicht ausreichend elektrisch leitfähig waren, deren Ionenleitfähigkeit erst weit oberhalb von 800°C bedeutend, koppelte nur das darunter liegende metallische Material in die vom elektromagnetischen Feld übertragene Leistung ein. Dadurch ergab sich ein negativer Temperaturgradient von der Grenzfläche zwischen Korrosionsschutzschicht und Wärmedämmschicht zur Oberfläche der Beschichtung mit einer Temperaturdifferenz von mehreren hundert Grad Celsius unter den gegebenen Bedingungen. Daher wurde für die LCF-Versuche mit Wärmedämmschichtsystem ein rohrförmiger Suszeptor entwickelt, der die von der Induktionsspule übertragene Leistung aufnahm und die Probe durch Wärmestrahlung aufheizte. Dazu musste ein Werkstoff für den

Suszeptor gefunden werden, der für den Langzeiteinsatz bei hohen Temperaturen oberhalb 1000°C geeignete Eigenschaften aufweisen konnte. Der Werkstoff musste einen hohen Schmelzpunkt haben und musste bei den angestrebten Betriebstemperaturen eine ausreichende Festigkeit zur Gewährleistung der Formstabilität zeigen. Entscheidend bei der Auswahl des Werkstoffs war eine niedrige Oxidationsrate, um lange Betriebszeiten zu ermöglichen. Ferner musste das Material geeignete elektro-magnetische Eigenschaften aufweisen, um die von der Spule übertragene Leistung aufnehmen zu können.

Die an das Suszeptormaterial zu stellenden Anforderungen wurden von der pulvermetallurgisch erzeugten FeCrAl-Legierung (Kanthal APM von Kanthal) erfüllt. Für die lang andauernde Hochtemperaturanwendung über 1000°C verfügte dieser Werkstoff über eine hervorragende Oxidationsbeständigkeit. Die elektrische Leitfähigkeit war ausreichend hoch, um eine weitgehende Abschirmung des elektro-magnetischen Feldes von der Probe zu gewährleisten. Die durch die Frequenz festgelegte Eindringtiefe lag bei 1,35 mm. Der Suszeptor mit Schutzglas und Keramikfuß ist in Abbildung 41 dargestellt.

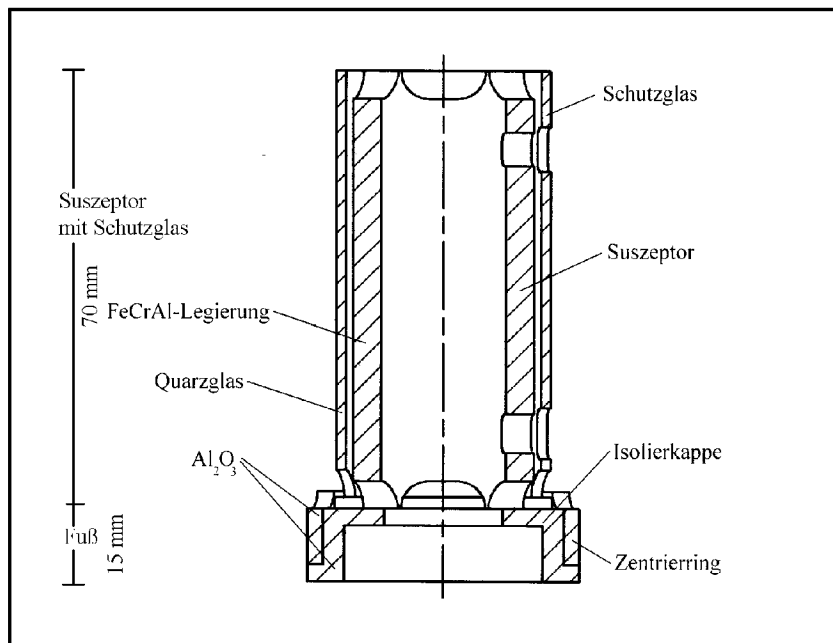


Abbildung 41: Suszeptor mit Schutzglas und Fuß

Um den Suszeptor selbst wurde ein Schutzglas aus Quarzglas gestellt, um Kurzschlüsse zwischen der Induktionsspule und dem Suszeptor zu vermeiden. Der Suszeptor stand auf einem Fuß aus Al_2O_3 , bestehend aus einer zweigeteilten Isolierkappe und dem Zentrierring, der die Anordnung elektrisch abtrennte und thermisch isolierte.

Für Vorversuche zur Ermittlung der Temperaturverteilung sind an einer zylindrischen Hohlprobe aus IN 792°C mit Wärmedämmschichtsystem neun Thermolemente (Typ S), je drei an den beiden Rändern und in der Mitte der Messlänge, befestigt worden. Die Thermolemente auf der Innenseite der Probe und auf der Korrosionsschutzschicht sind aufgekoppelt worden. Um an die Oberfläche der Korrosionsschutzschicht zu gelangen, wurde die Wärmedämmschicht entfernt. Die Elemente auf der Wärmedämmschicht sind abgedeckt unter Quarz-

seide mit dünnem CrNi-Draht aufgebunden worden. Die Messungen zeigten einen Temperaturabfall von etwa 50°C über die Wärmedämmschicht und von 10°C über den metallischen Probenquerschnitt. Die axiale Temperaturverteilung ergab, aufgrund der konstanten Emission von Wärmestrahlung des Suszeptors, eine reproduzierbare Temperaturdifferenz von 150°C bei 950°C Versuchstemperatur über die Messlänge der Hohlproben aus CMSX-4. Der axiale Temperaturabfall der zylindrischen Proben aus IN 792 CC lag bei 90°C . Abbildung 42 zeigt die radiale Temperaturverteilung im Querschnitt der präparierten Probe.

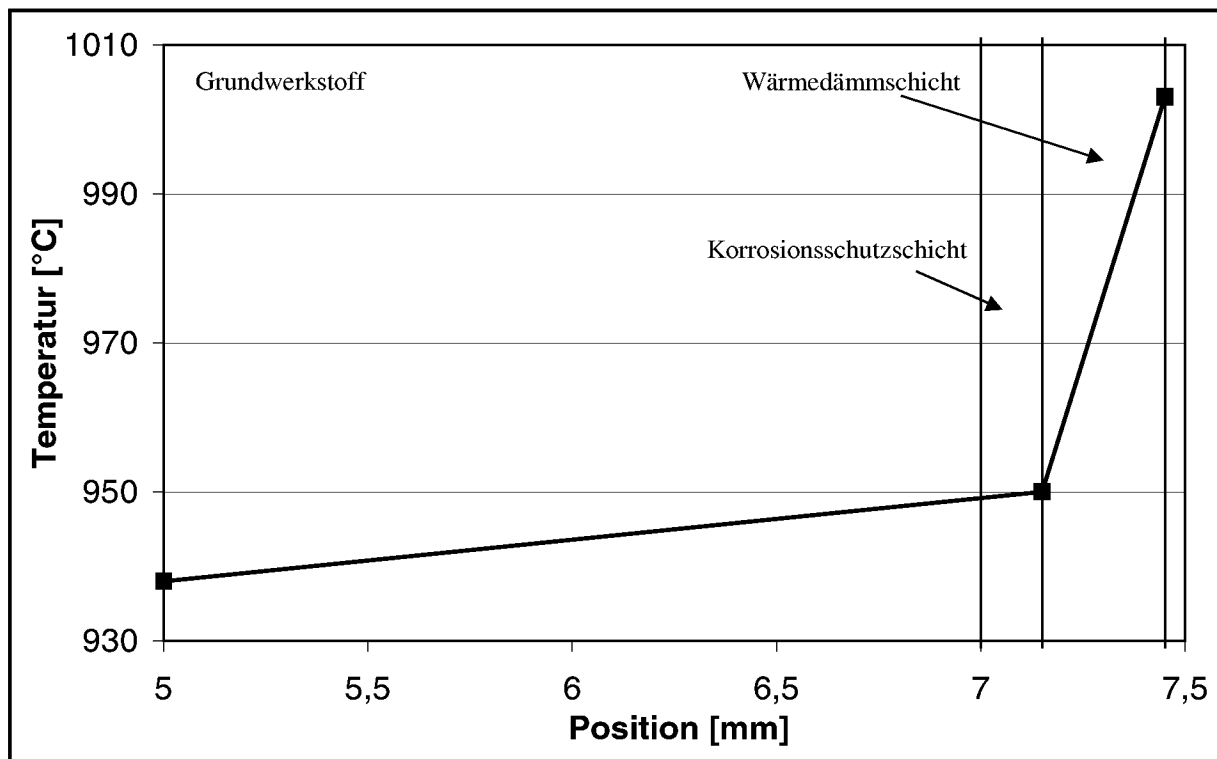


Abbildung 42: Radiale Temperaturverteilung im Querschnitt einer mit Suszeptor geheizten zylindrischen Probe

Vor jedem Versuchsbeginn wurde diese Temperaturdifferenz an der zu prüfenden Ermüdungsprobe mit zwei an den Rändern der Messlänge aufgepunkteten Thermoelementen und einem in der Mitte der Messlänge aufgebundenen Thermoelement überprüft. Das Element in der Messlänge wurde danach entfernt und die zuvor an den Rändern der Messlänge ermittelte Temperatur wiederum angefahren. Die Temperatur an der Oberfläche der Wärmedämmschicht wurde entsprechend der in der präparierten Probe gemessenen radialen Temperaturdifferenzen zu höheren Temperaturen korrigiert, um an der Grenzfläche der Wärmedämmschicht zur Korrosionsschutzschicht die Zieltemperatur von 950°C zu erhalten. Die Oberflächentemperatur der Wärmedämmschicht auf zylindrischen Ermüdungsproben aus IN 792 CC wurde um 40°C auf 990°C verschoben. An den Proben aus CMSX-4 wurde eine Korrektur von 35°C auf eine Oberflächentemperatur der Wärmedämmschicht von 985°C vorgenommen. Abbildung 43 zeigt die beiden Heizsysteme für Ermüdungsproben mit und ohne Wärmedämmschichtsystem.

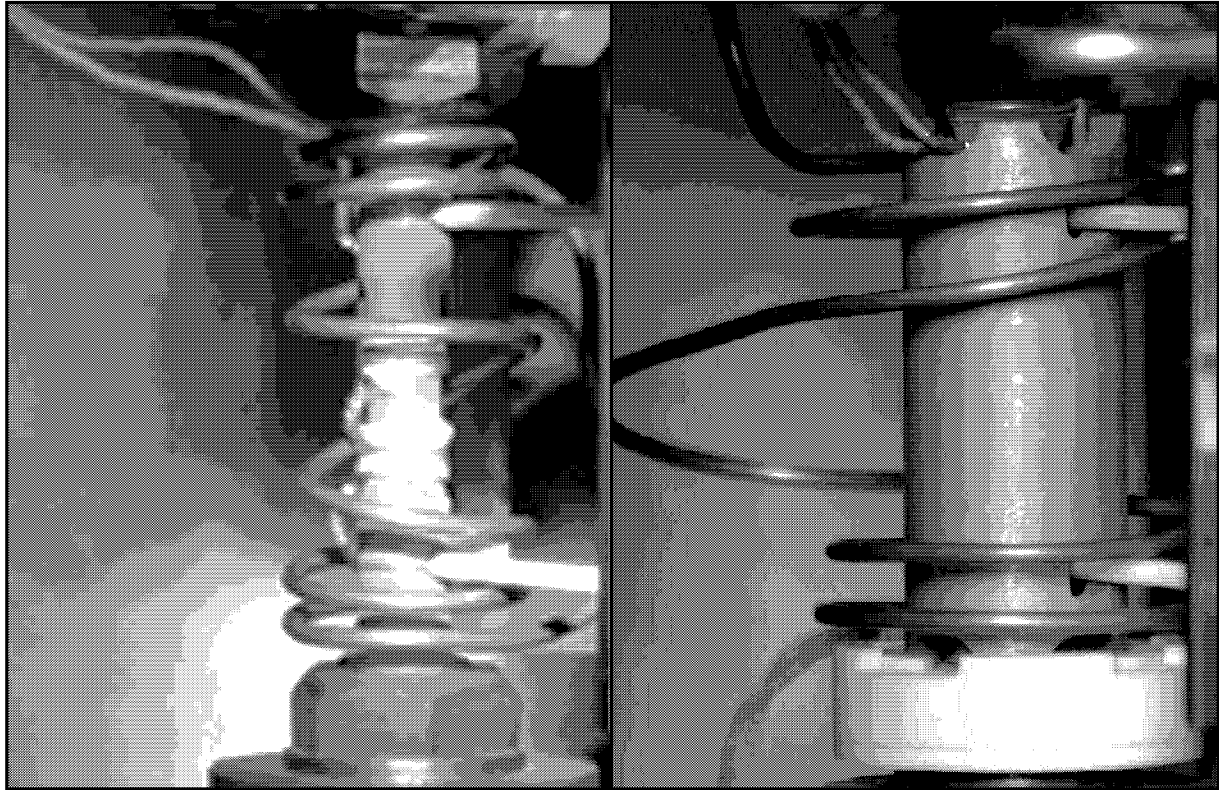


Abbildung 43: Heizsystem der Ermüdungsproben; ohne Wärmedämmschicht (links) und mit Wärmedämmschicht (rechts)

Die Dehnungsmessung durch Erfassung der Längenänderung der Probe wird im Folgenden vorgestellt. Die Dehnung ε in der Messlänge zylindrischer Proben, wie der Ermüdungsproben aus IN 792 CC, lässt sich über die Längenänderung ΔL im Verhältnis zur Anfangslänge L_0 über die Gleichung

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad \text{Gleichung 29}$$

berechnen. Die Ermüdungsproben aus CMSX-4 hatten jedoch einen Durchmesserübergang in der Messlänge, um die Gefahr von Rissinitiierung an den aufgepunkteten Drähten zu vermeiden. Für diese Proben mit Durchmesserübergang, bei denen die Taster des Extensometers die Längenänderung auf einem größeren Durchmesser außerhalb der zylindrischen Messlänge erfassen, muss die Anfangslänge L_0 korrigiert werden. Mit dieser korrigierten Bezugslänge L_0' kann die Dehnung ε in der zylindrischen Messlänge L_c aus der gemessenen Längenänderung ΔL bestimmt werden.

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0'} \quad \text{Gleichung 30}$$

Die Bezugslänge L_0' lässt sich nach einem Vorschlag in DIN EN 10 291 für die Berechnung der Dehnung von Zugproben mit Messschneiden bestimmen. Die in der Norm gegebene Gleichung ist für die unterschiedliche Geometrie der Ermüdungsproben mit Durchmesserübergang verändert worden. Mit der Beziehung

$$L'_0 = L_c + 2 \cdot L_j \cdot \sum_{j=1}^k \left(\frac{r'_a}{r'_j} \right)^{2 \cdot n} + \left(\frac{r'_a}{R'_a} \right)^{2 \cdot n} \cdot \left(L_0 - L_c - 2 \cdot \sum_{j=1}^k L_j \right) \quad \text{Gleichung 31}$$

kann nun die Dehnung in der Messlänge der Proben aus CMSX-4 bestimmt werden. Die in Gleichung 31 verwendeten Koeffizienten werden in der Abbildung 44 erläutert.

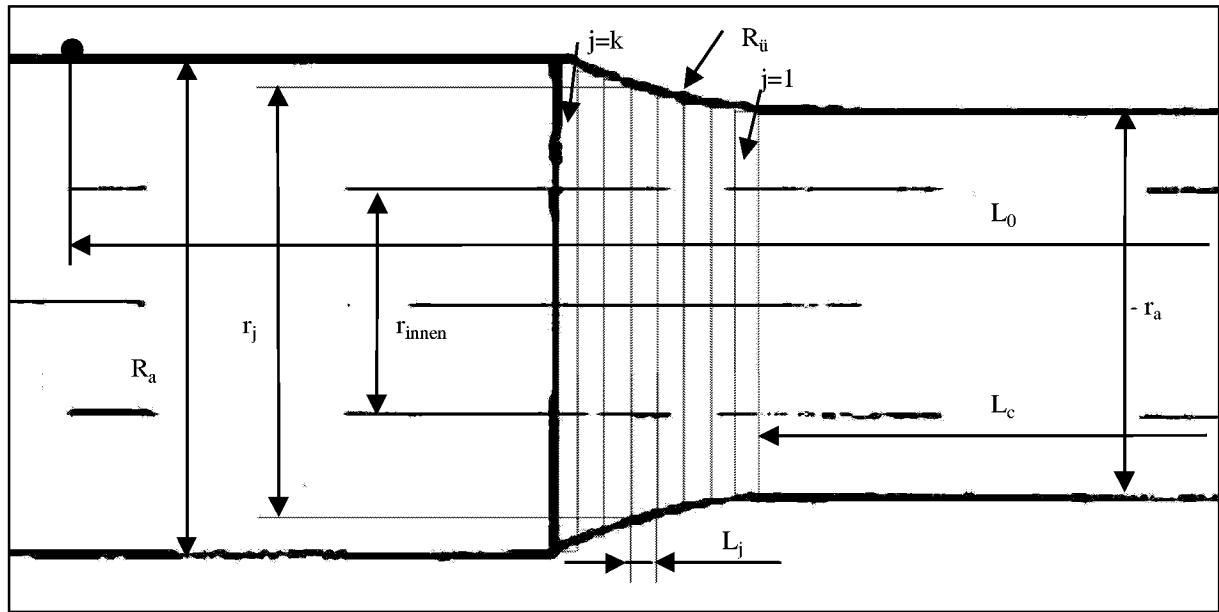


Abbildung 44: Einteilung der Übergangslänge in zylindrische Scheiben

Die Länge des Übergangsradius $R_{\bar{u}}$ der Probenschultern, über die der Radius r_a in der zylindrischen Messlänge auf den Radius R_a auf den Schultern ansteigt, ist in k zylindrische Scheiben geteilt. L_j und r_j sind Länge und Radius der Scheiben in der Übergangslänge. In die Gleichung fließen die äußeren Radien der Hohlprobe als äquivalente Radien einer Vollprobe r'_a , R'_a und r'_j ein.

$$r' = \sqrt{r_{\text{außen}}^2 - r_{\text{innen}}^2} \quad \text{Gleichung 32}$$

Sie erfüllen die Bedingung gleicher Flächen der Hohlprobe mit einem äußeren und inneren Radius, $r_{\text{außen}}$ und r_{innen} , und der Vollscheibe. Der Exponent n ist der Kriech- oder Verfestigungsexponent, der den Anteil der nicht linearen Verformung widerspiegelt. Bei $n=1$ ist die Verformung rein elastisch, mit höheren Werten des Exponenten n werden die nicht linearen Verformungen berücksichtigt. Aufgrund der unzureichenden Kenntnis des Anteils plastischer Verformung wurde zur Überprüfung der in der Norm vorgeschlagenen elastischen Berechnung, das Fließkurvenverfahren, das von Kirchner /49/ beschrieben wird, auf die Geometrie der Hohlproben mit Durchmesserübergang im Rahmen dieser Arbeit weiter entwickelt und zur Berechnung der tatsächlichen Dehnung in der zylindrischen Messlänge unter der Berücksichtigung plastischer Verformung angewendet. Das Fließkurvenverfahren stellt eine numerische Lösung der Dehnungsberechnung auf der Basis einer Hysteresekurve dar. Dazu wird aus der ansteigenden Flanke einer Hysteresekurve eine Fließkurve abgeleitet, mit der die Dehnung in allen verschiedenen Querschnitten berechnet werden kann. In der zylindrischen

Messlänge der Proben mit Durchmesserübergang wurde mit den oben beschriebenen Verfahren eine etwa 30% höhere Dehnung gemessen als ohne Berücksichtigung des Durchmesserübergangs. Aufgrund des Durchmesserübergangs verändert sich die Spannungsverteilung in der Oberfläche der Probe. Ursache ist die Kerbwirkung des Durchmesserübergangs, für die sich eine Spannungsformzahl α_K nach /104/ anhand einer Vollwelle gleicher Außenmaße unter Zugbelastung von 1,08 abschätzen lässt. Auf der Außenseite am Beginn des Übergangs liegt eine maximal 8% höhere Spannung als die Nennspannung des Querschnitts durch geometrische Spannungsüberhöhung an, die zur Achse hin schnell auf das Niveau der Nennspannung abfällt.

Für die Berechnung der Spannungen und als relevante Geometriedaten für die Dehnungsrechnung in der zylindrischen Messlänge der Ermüdungsproben aus CMSX-4 wurde bei 450°C die Korrosionsschutzschicht als Bestandteil der Probengeometrie vollständig berücksichtigt. Die zur Berechnung zugrunde gelegte Fläche ist bei mit Korrosionsschutzschicht beschichteten Proben die Fläche des Grundwerkstoffs und die Fläche der Korrosionsschutzschicht. Bei 950°C wurde bei allen Proben, unbeschichtet, mit Korrosionsschutzschicht oder mit Wärmedämmschichtsystem beschichtet, nur der Grundwerkstoff als tragender Querschnitt angesehen. Daher wurde zur Berechnung der Spannungen und der Dehnung in der Messlänge der Proben aus CMSX-4 auch nur die Geometrie des Grundwerkstoffs herangezogen.

Im Folgenden sollen die für die LCF-Versuche verwendeten Kennwerte und Verfahren anhand der zu erwartenden Hysteresen in Abbildung 45 erläutert werden.

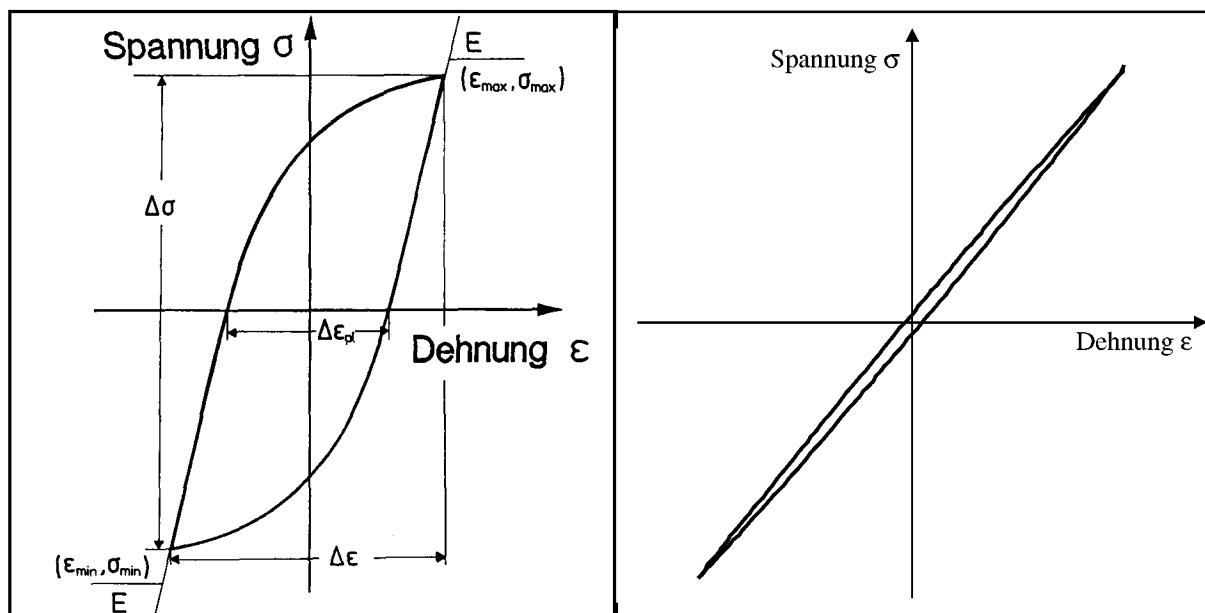


Abbildung 45: Spannungs-Dehnungshysteresen eines mischkristallverfestigten Werkstoffs (links) und einer einkristallinen Nickelbasis-Superlegierung (rechts) im LCF-Versuch

In Abbildung 45 ist links eine mechanische Hystereseschleife, wie sie bei vorwiegend mischkristallverfestigten Werkstoffen aufgenommen wird, dargestellt. Rechts ist eine schematische Darstellung der Hysteresekurve, die bei der LCF-Untersuchung einkristalliner Nickelbasis-Superlegierungen auftritt, dargestellt.

In den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten, dehnungskontrollierten LCF-Versuchen ist die Dehnungsschwingbreite der Gesamtdehnung $\Delta\varepsilon$ geregelt worden, die der Differenz der maximalen und minimalen Dehnung entsprach. Die Dehnungsamplitude $\Delta\varepsilon/2$ ist als halbe Dehnungsschwingbreite der Gesamtdehnung $\Delta\varepsilon$ definiert worden. Die Dehnungsschwingbreite der Gesamtdehnung $\Delta\varepsilon$ setzte sich aus der elastischen Dehnungsschwingbreite $\Delta\varepsilon_{el}$ und der plastischen Dehnungsschwingbreite $\Delta\varepsilon_{pl}$, die der Differenz der Nulldurchgänge der Spannung in der Hysterese entspricht, zusammen. Aus der vorgegebenen Dehnungsschwingbreite der Gesamtdehnung $\Delta\varepsilon$ resultierte die Spannungsschwingbreite $\Delta\sigma$. Die Spannungsschwingbreite $\Delta\sigma$ war die Differenz der maximalen und minimalen Spannungen einer Hysterese, aus der die Spannungsamplitude $\Delta\sigma/2$ bestimmt wurde. Diese Spannungsamplitude jeder Hysterese wurde in S-N-Kurven, die den Verlauf der Spannungsamplitude über der Zyklenzahl wiedergeben, aufgetragen. S-N-Kurven, die auch Wechselverformungskurven genannt werden, geben Aufschluss über die Verfestigungs- oder Entfestigungsvorgänge. Die Entlastung in den Umkehrpunkten erfolgte mit einer Tangentensteigung, die den Elastizitätsmodul E wiedergibt. Wie die Hysteresen in Abbildung 45 darstellen, sind die Hystereseschleifen der einkristallinen Superlegierungen kaum geöffnet, haben also bei den Belastungen der in dieser Arbeit durchgeführten Versuche keine oder nur eine äußerst geringe plastische Dehnungsschwingbreite.

Die LCF-Versuche wurden nach ausreichender Stabilisierung der Versuchstemperatur von mindestens einer Stunde mit dem LCF-Steuerungsprogramm gestartet. Der Sollwert der Gesamtdehnung folgte einer Dreiecksfunktion mit der Dehnrates $1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Die Bruchzyklenzahl wurde als diejenige Zyklenzahl definiert, deren Spannungsamplitude auf 90% der maximalen Spannungsamplitude abgefallen war.

4.2.1.2 Thermal-Mechanical-Fatigue

Für die TMF-Versuche (Thermal-Mechanical-Fatigue) wurde ein elektro-mechanisches Prüfsystem von Instron Wolpert GmbH (Serie 1360/Serie 3800) genutzt. Die Prüfmaschine bestand aus einem 100 kN-Lastrahmen mit wassergekühlter Lastmessdose (50 kN dyn./100 kN stat.) zur Kraftmessung. Zur Dehnungsmessung diente ein Hochtemperatur-Extensometer von MTS Systems GmbH mit 40 mm Ausgangslänge und $\pm 2,5 \text{ mm}$ Messbereich. Der Dehnungsmessstreifen des Extensometers wurde direkt wassergekühlt und zusätzlich durch ein wassergekühltes Strahlblech temperaturstabilisiert. Die Erfassung der Längenänderung erfolgte durch an ihrer Spitze gekerbte Keramiktaster aus Al_2O_3 . Diese Taster wurden mittels Federdruck auf die an die Probe in Umfangsrichtung gepunkteten und danach mit Wärmedämmschicht beschichteten CrNi-Drähte mit 0,5 mm Durchmesser aufgedrückt.

Zur Probenbeheizung diente ein Infrarot-Strahlungsofen der Firma IndustrieSerVis GmbH, der im Verlauf der Arbeit an die Bedürfnisse der Versuchsführung angepasst werden musste. Der Strahlungsofen bestand aus zwei baugleichen, sich gegenüberliegenden Hälften mit je vier horizontal angeordneten Halogenlampen (Typ JP240V-1000WC1) von Ushio Lightning Inc. zu je 1000 W Strahlungsleistung. Zwischen diesen Hälften befanden sich Öffnungen zur

Durchführung der Lichtleiter des Pyrometers zur Temperaturmessung und der Extensometer-taster. In Abbildung 46 ist eine Übersicht des Infrarot-StrahlungsOfens für TMF-Versuche dargestellt.

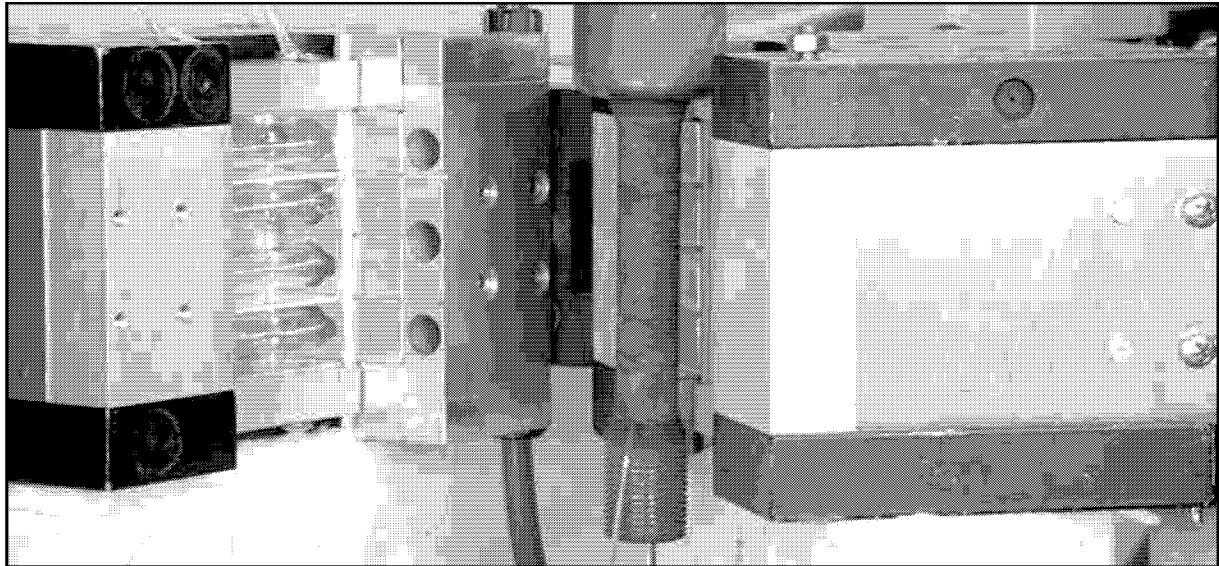


Abbildung 46: Infrarot-StrahlungsOfen für TMF-Versuche mit eingebauter beschichteter TMF-Probe aus IN 792 CC

Zunächst war die Lebensdauer der Lampen sehr kurz, da die Betriebstemperaturen für einen längeren Einsatz zu hoch waren. Daher war es notwendig, zur Einhaltung einer zulässigen Lampentemperatur, zusätzliche wassergekühlte Platten ober- und unterhalb des Lampenraums anzubringen und die Luftkühlung des Lampenraums zu verbessern. Von zunächst mit Druckluft gekühlten Lampenfüßen wurde der Ofen zur Erhöhung der Kühlleistung auf eine Durchströmung des gesamten Lampenraums mit durch einen Ventilator geförderter Raumluft umgebaut. Zur weiteren Erhöhung der Lebensdauer der Lampen und zur Verbesserung der Regelung ist eine neue Steuereinheit des Ofens in Zusammenarbeit mit Thermo-Star GmbH entwickelt worden. Dazu ist die gesamte Leistungseinheit des Ofens von 120V auf 240V umgerüstet worden, um so eine feinere Regelung zu ermöglichen und die Beanspruchung der Lampen durch die Anschnittsteuerung zu senken. Es wurde eine neue Steuerung in Betrieb genommen, deren Regeleinheit von Eurotherm (Typ 2704) die Temperatur regelte und in Zusammenspiel mit einer speicherprogrammierbaren Steuerung (SPS) den Versuch überwachte und startete. Um den Versuch besser zu kontrollieren, wurden redundante und diversitäre Wächterfunktionen in die Kühlkreisläufe integriert und die Funktion der Lampen überwacht. Bei der Detektion einer Störung konnte durch die Verwirklichung eines Proben-schutzsystems mit der speicherprogrammierbaren Steuerung der Ofen ausgeschaltet und der Versuch gestoppt werden, ohne dass es zu unzulässigen Belastungen der Probe kam.

Der Lampenraum war durch Quarzglas von der Probe getrennt. Der Ofen selbst und die angebauten Kühlplatten wurden wassergekühlt. Die Halogenlampen waren in drei Regelkreise aufgeteilt. Der obere und untere Kreis bestand aus je einer Lampe pro Seite. Die beiden mittleren Lampen je Seite waren in einem weiteren Kreis zusammengefasst. Die Lampen der

einzelnen Regelkreise wurden durch zwei Keramikplättchen je Ofenhälfte horizontal getrennt, um wechselseitige Bestrahlung der Lampen zu unterbinden und eine gewisse Trennung der Regelkreise hinsichtlich ihrer gegenseitigen Störung zu erreichen. Die Temperaturmessung auf der mit Absorptionsbeschichtung versehenen Probenoberfläche erfolgte durch drei Teilstrahlungs-pyrometer von Dr. Georg Maurer GmbH (Typ KTR 1405). Die Pyrometer maßen im Wellenlängenbereich zwischen 4,8 und 8 μm auf einem Messfleck von etwa 5 mm Durchmesser im Wechselbetrieb die Strahlungsleistung. Die Messstellen lagen zentral in der Messlänge und je 25 mm außerhalb. Für die Temperaturmessung sind Pyrometer eingesetzt worden, da Vorversuche ergeben haben, dass die Messung mit Thermoelementen zur Beeinträchtigung des Versuchs führte. Zum Beispiel muss zum Aufpunkten von Thermoelemente die Wärmedämmschicht lokal zerstört werden oder die Thermoelemente werden, wie in den LCF-Versuchen, aufgebunden. Dadurch ergeben sich Abschirmungen der Strahlung, die die Temperaturverteilung und die Messwerte der Thermoelemente beeinflussen.

Die keramisch beschichteten Proben hatten, wie bei Vorversuchen festgestellt wurde, eine zu geringe Leistungsaufnahme, um die gewünschten Temperaturverläufe zu verwirklichen. Der Grund dafür ist, dass die Keramikschicht im Wellenlängenbereich von 1 bis 4 μm einen geringen Absorptionskoeffizienten /105/ besitzt, während das Emissionsmaximum der Halogenlampen im Wellenlängenbereich von 1 bis 2 μm liegt. Daher wurde die Oberfläche der Wärmedämmschicht mit einer dünnen Absorptionsschicht versehen, um die Absorptionfähigkeit auf der Beschichtungsoberfläche zu erhöhen. Diese Schicht erhöhte zum einen die Leistungseinkopplung der Probe und verlagerte zum anderen die Leistungsaufnahme in die Oberfläche der Wärmedämmschicht. Die dazu dienende Bitterlösung, eine Mischung aus Eisenoxid Fe_3O_4 und hochverdünnter Seifenlösung, wurde mit einem Pinsel in mehreren Schichten gleichmäßig auf die Probe aufgebracht und dann im Trockenofen bei 100°C für 24 Stunden getrocknet.

Zur Kalibrierung der Pyrometer wurden Thermoelementdrähte mit der Schweißperle an der Position der Messpunkte der Pyrometer um die Proben herumgeführt. Dazu wurden durch eine Halterung, die an der Position der Extensometerdurchführung an den Ofen montiert wurde, drei Schlaufen von Pt/PtRh-Thermoelementen (Typ B) mit 0,2 mm Durchmesser um die Probe geschlungen. Die besondere Halterung ermöglichte es, den Draht des Thermoelements mit einer Feder auf die Probe zu spannen. Dabei musste besonders darauf geachtet werden, dass die heiße Verbindungsstelle direkt auf der gegenüberliegenden Seite der Durchführung in den Ofen, also an den Pyrometermesspunkten, lag. Die Kalibrierung der Pyrometer mit Thermoelementdrähten durch Feinjustierung der Emissionskoeffizienten an den Pyrometern wurde vor jedem TMF-Versuch wiederholt. Die Zuverlässigkeit der Kalibrierung wurde in Bezug auf eine zeitliche Änderung der Emissivität der absorptionsbeschichteten Proben als Funktion der Auslagerungszeit bei der höchsten Temperatur des TMF-Zyklus von 950°C untersucht. Nach einer Auslagerung der mit Absorptionsbeschichtung versehenen Proben für eine Stunde bei 950°C waren die Temperaturmessungen der Pyrometer zeitkonstant, während sich vor der Auslagerung ein Einlaufbereich der Emissionseigenschaften gezeigt hatte. Vorversuche zur Ermittlung der Temperaturverteilung in der Probe wurden

mit einer Kalibrierprobe mit 27 mm Durchmesser durchgeführt, die schematisch in Abbildung 47 dargestellt ist.

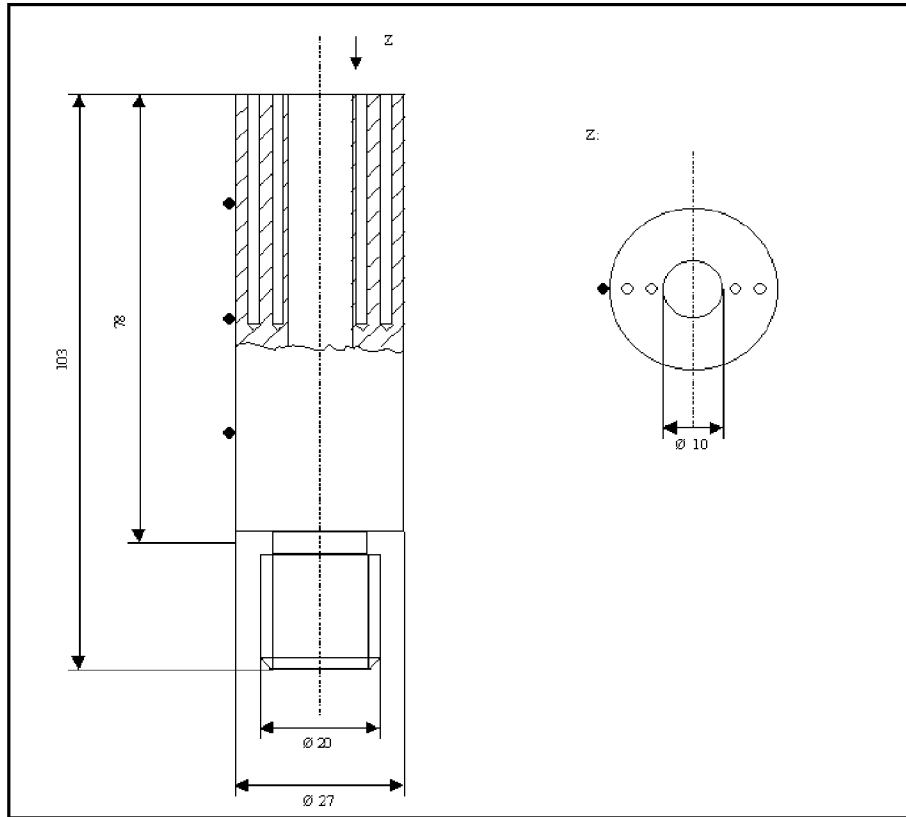


Abbildung 47: Schematische Darstellung der Kalibrierprobe

Die Testprobe war mit 4 Pt/PtRh-Mantelthermoelementen (Typ S) versehen. Die Thermoelemente waren in je zwei Bohrungen an der Innenbohrung der Probe von 10 mm Durchmesser und auf dem Radius der Korrosionsschutzschicht direkt unterhalb der Wärmedämmschicht auf einer Durchmesserlinie positioniert [32]. Durch Temperaturmessungen an dieser Probe wurde die Zuverlässigkeit der Messung mit den um die Probe gespannten Thermoelement-Schleifen untersucht und die radiale Temperaturverteilung analysiert. Diese Analyse ergab bei Messungen im Aufheizvorgang, dass die inneren Thermoelemente mit kurzem zeitlichen Verzug den äußeren Thermoelement-Schleifen nachfolgten. Die gemessenen Abweichungen der Temperatur an der Grenzfläche der Korrosionsschutzschicht zur Wärmedämmschicht betrugen maximal 5°C. Zur Bestimmung der tangentialen Temperaturverteilung in Umfangsrichtung der Probe, die durch die nicht rotationssymmetrische Anordnung der Halogenlampen beeinflusst wurde, wurde die Kalibrierprobe um 90° gedreht. Die Temperatur an den nun um 90° zur Durchmesserlinie der Pyrometermessstellen bei 0° verdrehten Mantelthermoelementen in der Korrosionsschutzschicht betrug 980°C, die Temperatur an der Innenseite der Hohlprobe betrug knapp 970°C bei 950°C Solltemperatur an den Pyrometermessstellen. Die Abweichung in der Wärmedämmschicht betrug also über 30°C. Abbildung 48 zeigt das Temperaturprofil entlang des Umfangs der Kalibrierprobe an der

Oberfläche der Wärmedämmschicht, an der Grenzfläche der Wärmedämmschicht zur Korrosionsschutzschicht und an der Innenseite der Hohlprobe.

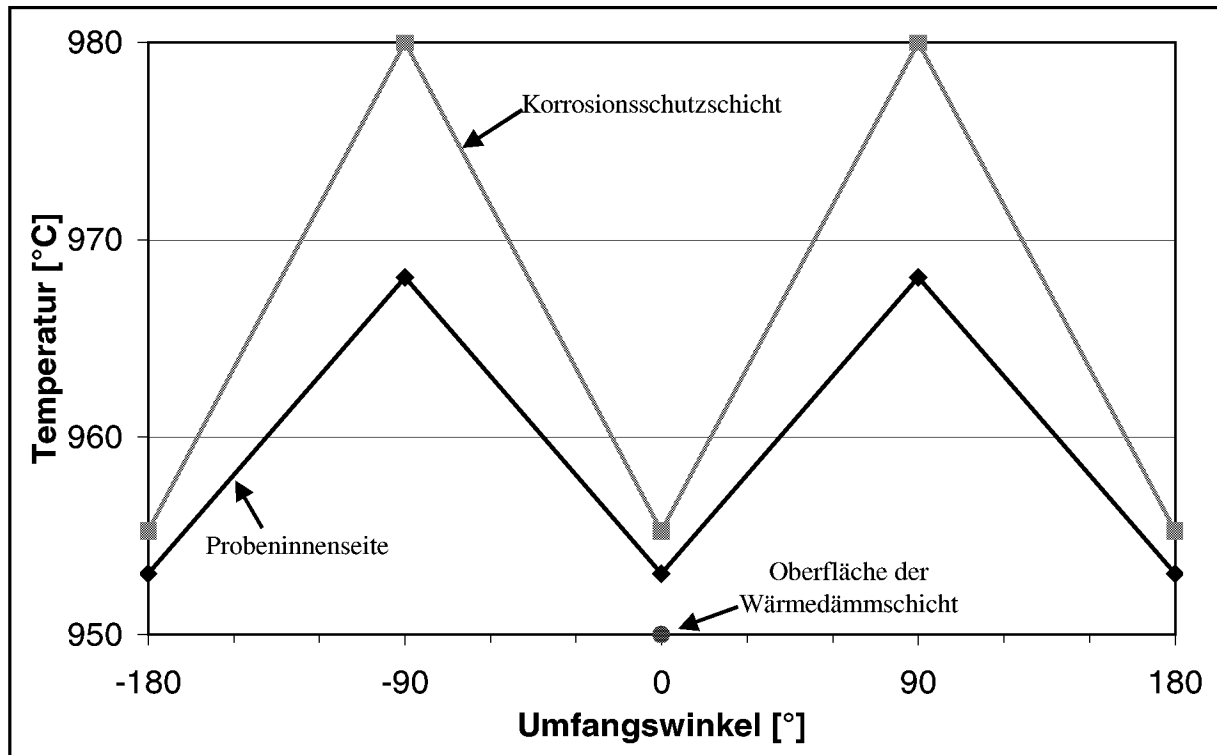


Abbildung 48: Temperaturprofil entlang des Umfangs der Kalibrierprobe

Die Pyrometer wurden zunächst bei 950°C auf die von den Thermoelementen gemessene Temperatur kalibriert, indem der an den Pyrometern justierbare Emissionswert variiert wurde. Da sich der Emissionswert mit der Temperatur verändert, ergibt sich eine Temperaturdifferenz bei 450°C, die durch Vorgabe einer veränderten Solltemperatur korrigiert wurde. Die Abweichungen dieser eingestellten Solltemperatur lagen um 25°C, um eine Probentemperatur von 450°C zu erhalten.

Als Sollwertkurve für den Temperaturverlauf des TMF-Versuchs wurde eine Dreiecksfunktion zwischen 950°C und 450°C mit einer Zyklusdauer von 8 Minuten ausgewählt. Unter Berücksichtigung der Dauer der natürlichen Abkühlung der Probe von etwa 4 Minuten ist die Zyklusdauer so gewählt worden, dass die Temperaturabweichung über den gesamten Temperaturbereich minimal wurde. Mit dieser Vorgabe betrugen die Temperaturdifferenzen in axialer Richtung während des Aufheizvorgangs etwa 50°C entlang der Messlänge.

Während beim LCF-Versuch die Dehnungsschwingbreite der Gesamtdehnung $\Delta\epsilon_{\text{ges}}$ der aufgetragenen mechanischen Dehnungsschwingbreite $\Delta\epsilon_{\text{mech}}$ entsprach, hing diese beim TMF-Versuch von der thermischen Dehnung ϵ_{therm} als Folge des Temperaturzyklus und der mechanischen Dehnung ϵ_{mech} ab:

$$\Delta\epsilon_{\text{ges}} = \Delta\epsilon_{\text{therm}} + \Delta\epsilon_{\text{mech}}$$

Gleichung 33

Dieser Zusammenhang zwischen der Temperatur, der thermischen und mechanischen Dehnungsschwingbreite sowie der Gesamtdehnungsschwingbreite $\Delta\epsilon_{\text{ges}}$ ist in Abbildung 49 anhand der Versuchsführung out-of-phase dargestellt.

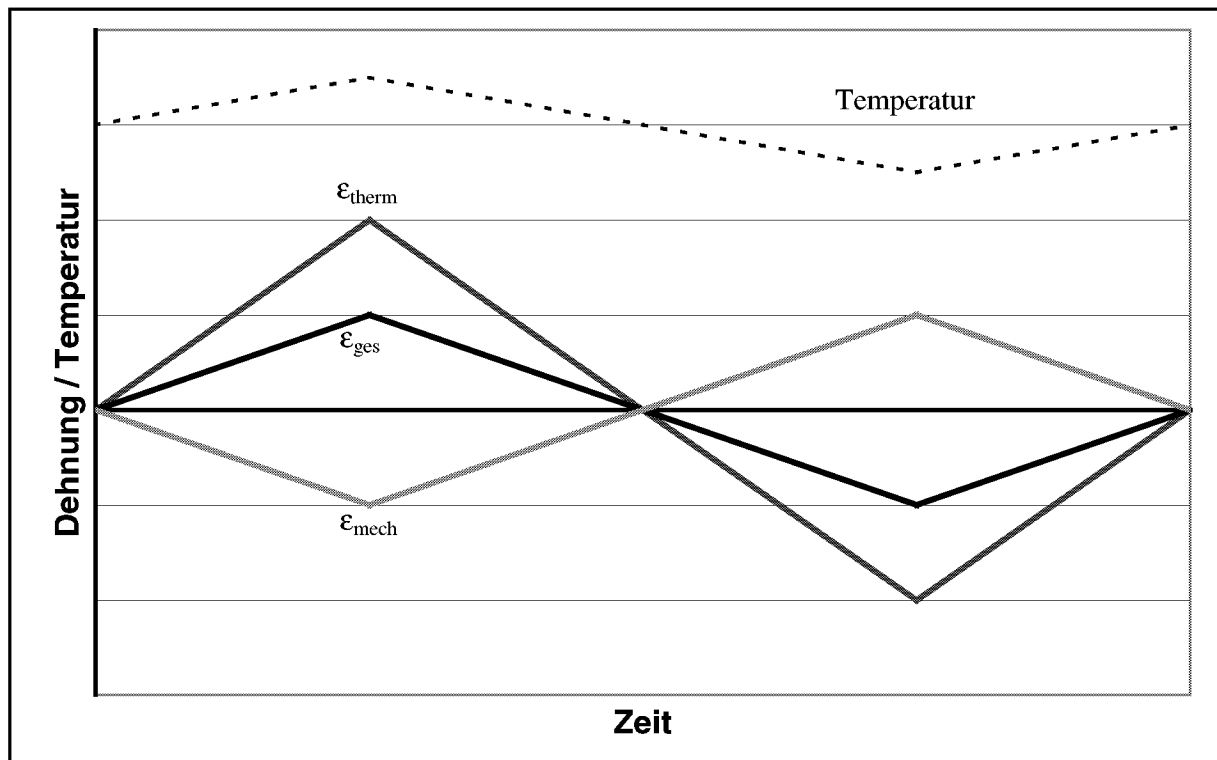


Abbildung 49: Charakteristik des TMF-Versuchs in der Versuchsführung out-of-phase

Bei allen durchgeführten, gesamtdehnungskontrollierten TMF-Versuchen handelte es sich um den Versuchstyp out-of-phase, bei dem die mechanische Dehnung der thermischen Dehnung mit 180° Phasenverschiebung folgte.

Bei der Versuchsführung mit Gesamtdehnungsschwingbreiten $>0\%$ trat eine zeitliche Verschiebung der Dehnungs- und Heizzyklen von 0,25 Sekunden pro Zyklus auf. Daraus resultiert eine sukzessive Erhöhung der mechanischen Dehnungsschwingbreite. Die Phasenverschiebung wurde regelmäßig zurückgesetzt, konnte aber im Extremfall 30 Sekunden betragen. Für einen Versuch mit 0,8% mechanischer Dehnungsschwingbreite entspricht eine Phasenverschiebung von 30 Sekunden einer Erhöhung der mechanischen Dehnungsschwingbreite auf maximal 0,85%.

Vor Versuchsbeginn wurde die Temperaturverteilung in der Probe und entlang der Probeneinspannung stabilisiert, indem 12 lastfreie Temperaturzyklen zwischen 950 und 450°C gefahren wurden. Dieser Vorlauf endete bei der Starttemperatur der Versuche von 700°C (Mitteltemperatur). Aus dem dabei aufgezeichneten Verlauf der thermischen Dehnung ist die thermische Dehnungsschwingbreite bestimmt worden und daraus nach Gleichung 33 mit der vorgegebenen Dehnungsschwingbreite der Gesamtdehnung die mechanische Dehnungsschwingbreite berechnet worden. Mit diesem Wert wurde die Dehnung in der zylindrischen Messlänge der

Proben aus CMSX-4 mit Durchmesserübergang mit dem in Kapitel 4.2.1 vorgestellten Verfahren in Anlehnung an DIN EN 10 291 berechnet.

Wie bei den LCF-Versuchen ist die Korrosionsschutzschicht bei 450°C als integrativer Bestandteil der Probengeometrie vollständig berücksichtigt, bei 950°C jedoch nur der Grundwerkstoff als tragender Querschnitt angesehen worden. Da sich die berechneten mechanischen Dehnungsschwingbreiten um maximal 0,01% unterschieden, wird für die TMF-Versuche der Mittelwert der mechanischen Dehnungsschwingbreiten angegeben.

Entsprechend der unterschiedlichen tragenden Flächen bei 450°C und 950°C wurden die Spannungsamplituden unter Zug und Druck jedes Zyklus aus der maximalen und minimalen Last und der für die jeweilige Temperatur gültigen Bezugsfläche berechnet.

Im Gegensatz zu den LCF-Versuchen ist für die TMF-Versuche die Bruchzyklenzahl als diejenige Zyklenzahl definiert worden, bei der die Zugspannungsamplitude auf 90% der maximalen Zugspannungsamplitude abgefallen war oder bei der die Probe zu Bruch ging.

4.2.1.3 Aufzeichnung der akustischen Signale (Schallemission)

Um in-situ-Informationen über den Schädigungsverlauf im Schichtsystem zu erhalten, wurden während eines TMF-Versuchs die von der Probe emittierten akustischen Signale zeitaufgelöst aufgezeichnet und nachfolgend ausgewertet.

Dazu kam ein System vom Typ AMSY4 zur Schallemissionsmessung und –auswertung von Vallen-Systeme GmbH zum Einsatz. Die akustischen Signale sind zeitgleich mit drei Breitband-Schallaufnehmern (Typ SE2MEG-P) detektiert und mit Vorverstärkern um 34 dB verstärkt worden. Die Signale wurden dann an die Schallemissionsanalyse mit 16-bit Analog-Digital-Wandlern mit 10 MHz Abtastrate weitergeleitet. Die Schallaufnehmer waren auf Schallleiter aus Edelstahl aufgesetzt. Diese auf die jeweiligen Proben aufgepunkteten Edelstahldrähte gleicher Länge mit einem Durchmesser von 1,5 mm, die in einem aufgepunkteten Kegel aus Edelstahl mit 10 mm Durchmesser und 7 mm Höhe für die Impedanzanpassung endeten, leiteten den Schall von der Probe aus dem Ofenraum zu den Schallaufnehmern. Für die Datenaufzeichnung wurden Systemparameter und Filtereinstellungen des Auswertesystems voreingestellt. Die Systemparameter dienten dazu die Datenaufnahme den vorliegenden Signalen anzupassen. Die Nachlaufzeit (Duration discrimination time) und die minimale Totzeit (Rearm time) beeinflussten als übergeordnete Kriterien den Start und das Ende der Aufzeichnung eines Hits. Der Schwellwert (Threshold) bestimmte die Empfindlichkeit zur Optimierung des Signal/Rauschen-Verhältnisses. Der Kennwert „Threshold to noise ratio“ legte in dem Wert 0 fest, dass mit einem festen Schwellwert gearbeitet wurde. Alternativ bestand bei dem System die Möglichkeit, einen variablen Schwellwert zu nutzen. Die Filtereinstellung „Counts“ bestimmte die Anzahl der Schwellwertüberschreitungen in einem Hit. Durch das Ausfiltern der Hits mit wenigen Schwellwertüberschreitungen wurden elektromagnetische Störungen vorab unterdrückt (Tabelle 9).

Zur Verarbeitung der Schallemissionen wurden die Schallsignale berücksichtigt, die mit einem linearen Lokalisierungsalgorithmus auf Schallereignisse in der Messlänge Proben eingegrenzt werden konnten.

Systemparameter	
Duration discrimination time	250 μ s
Rearm time	2 ms
Threshold	38,1 dB
Threshold to noise ratio	0
Filtereinstellungen	
Counts	≥ 2

Tabelle 9: Systemparameter und Filtereinstellungen

4.2.2 Durchführung der Untersuchung des Verformungsverhaltens

In dieser Arbeit sind Untersuchungen des Verformungsverhaltens an separierten Wärmedämmschichten und an separierten Korrosionsschutzschichten sowie Vollproben aus Korrosionsschutzschichtmaterial vorgenommen worden.

4.2.2.1 Verformungsversuche an separierten Wärmedämmschichten

An den separierten Wärmedämmschichten sind Druckkriechversuche bei konstanter Last und Relaxationsversuche bei konstanter Verformung zur Untersuchung des zeitabhängigen Verformungsverhaltens durchgeführt worden. Um weitere Erkenntnisse über das Materialverhalten der Wärmedämmschicht zu erhalten, ist der Elastizitätsmodul der separierten Wärmedämmschichten bestimmt worden.

Druckkriechversuche an separierten Wärmedämmschichten

Für die Druckversuche an separierten Keramikschichten wurde ein elektro-mechanisches Prüfsystem der Firma Instron Wolpert GmbH (Serie 1361) genutzt. Die Prüfmaschine bestand aus einem 50 kN-Lastrahmen mit wassergekühlter Lastmessdose (5 kN dyn./10 kN stat.) zur Kraftmessung, die ebenfalls von der Firma Instron Wolpert GmbH hergestellt worden ist.

Für die Durchführung der Druckversuche musste ein Lastgestänge entworfen werden, das auch bei den hohen Versuchstemperaturen eine ausreichende Festigkeit aufwies. Außerdem ist ein Messgestänge entwickelt worden, mit dem die sehr geringen Längenänderungen, insbesondere des Druckkriechversuchs, zuverlässig aus dem Ofenbereich an die Wegaufnehmer übertragen werden konnte. Die Last wurde über zwei für diesen Versuchsstand entworfene Stempel aus Al_2O_3 auf die Probe übertragen. Die Längenänderung der Probe wurde außerhalb des beheizten Bereichs an einem entlang des unteren Stempels verlaufenden Messgestänges aus Al_2O_3 aufgenommen. Das Gestänge übertrug die Differenz der Position der beiden Auflageflächen an zwei gegenüberliegenden digitalen Wegaufnehmern von Solartron Metrology mit 5 mm Messbereich, deren Mittelwert erfasst wurde. Die Dehnungsregelung erfolgte über zwei in gleicher Position messende analoge Wegaufnehmer mit $\pm 2,5$ mm Messbereich (Typ DD1) von Hottinger Baldwin Messtechnik GmbH. Zur Behei-

zung der Probe wurde ein Drei-Zonen-Widerstandsofen mit einer maximalen Temperatur von 1300°C von Heraeus eingesetzt, mit dem Temperaturen bis 1150°C eingestellt wurden.

Die Probe wurde lastfrei ohne Kontakt zum oberen Stempel, auf dem unteren Stempel stehend, aufgeheizt. Erst nach ausreichender Stabilisierung der Versuchstemperatur wurde der Laststrang geschlossen und der Versuch gestartet. Zum Start des Versuchs wurde die Anfangsspannung mit einer vorgegebenen Lastrampe von 0,5 MPa/s eingestellt. Die Kriechversuche mit konstanter Last wurden auf maximal 100 Stunden Dauer begrenzt.

In der Beschreibung der Versuchsergebnisse wird zwischen der Stauchung und der Gesamtstauchung unterschieden werden. Die Stauchung ist als die bleibende Verformung nach Erreichen der konstanten Prüflast definiert. Die Gesamtstauchung umfasst die Anfangsstauchung, die sich beim Auftragen der Last bis zum Erreichen der Prüflast einstellt und die bleibende Stauchung. Die aufgetragene Zeit beginnt wie die Stauchung stets beim Erreichen der Prüflast. Die Bezeichnungen sind schematisch in Abbildung 50 dargestellt.

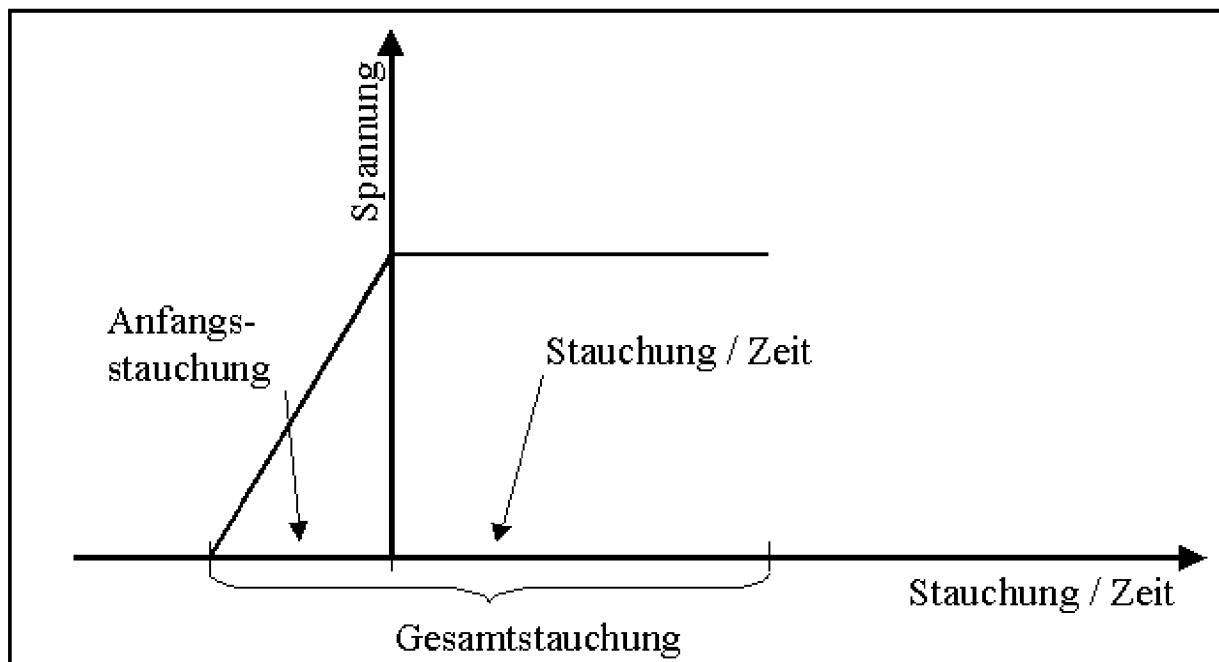


Abbildung 50: Festlegung der Bezeichnungen anhand einer schematischen Kriechkurve

Bei der Untersuchung der separierten Wärmedämmschichten wurde festgestellt, dass die Anfangsstauchung, die sich bis zum Erreichen der Prüflast einstellt, variiert. Davon ausgehend, dass es sich hierbei um einen experimentellen Effekt handelt, wurden Korrekturdaten der Anfangsstauchung bei verschiedenen Temperaturen und Spannungen aufgetragen. Die Korrekturkurven der Anfangsstauchung sind in Abbildung 51 dargestellt.

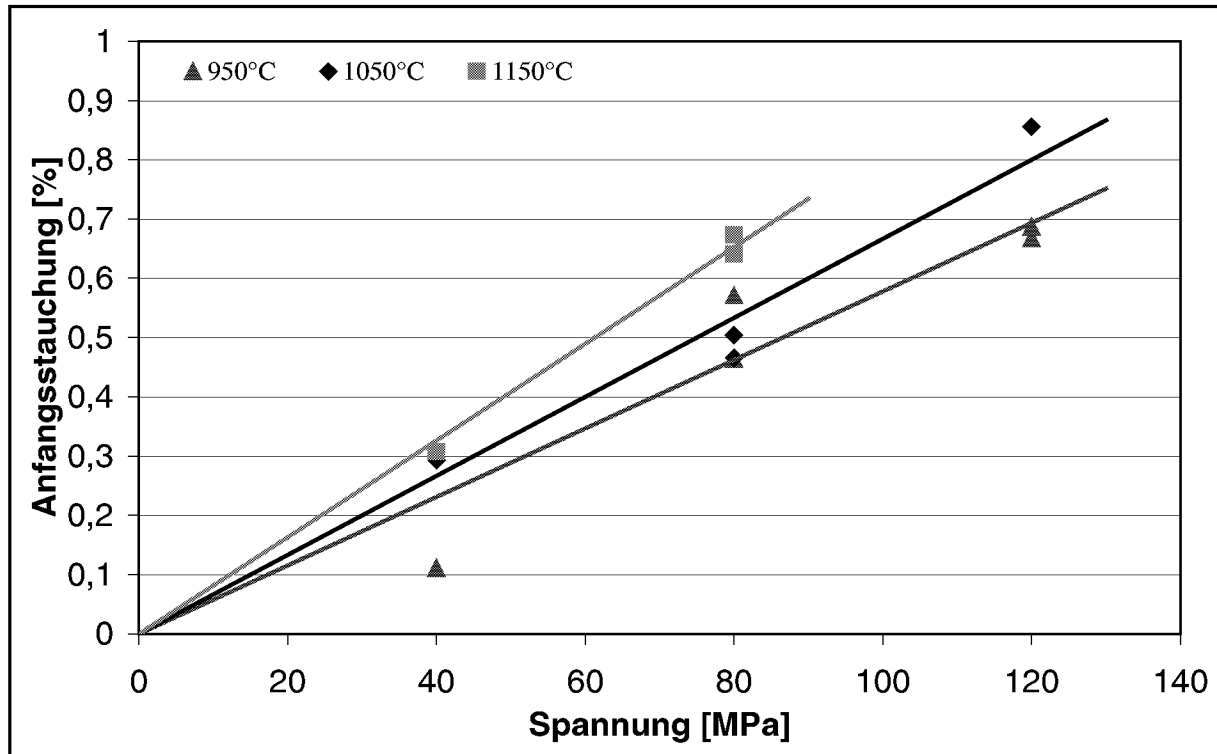


Abbildung 51: Korrekturkurven der Anfangsstauchung über der Prüfspannung separierter Wärmedämmschichten

Relaxationsversuche an separierten Wärmedämmschichten

Die Relaxationsversuche wurden auf der oben beschriebenen Prüfmaschine für Druckversuche durchgeführt. Das Relaxationsverhalten ist bei verschiedenen Stauchungen untersucht worden.

Einerseits wurde eine Gesamtstauchung von 0,5% mit einer Stauchrate von 10^{-4} s^{-1} eingestellt. Diese Stauchung wurde dann konstant gehalten und die Abnahme der Spannung aufgezeichnet. Andererseits sind Relaxationsversuche im Anschluss an die Druckkriechversuche durchgeführt worden. Die im vorangegangenen Druckkriechversuch zuletzt erreichte Stauchung wurde konstant gehalten und die Spannungsrelaxation gemessen.

Bestimmung des Elastizitätsmoduls an separierten Wärmedämmschichten

Die Versuche zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls der separierten Wärmedämmschichten sind auf der Prüfmaschine der Firma Instron Wolpert GmbH (Serie 1361) vorgenommen worden, auf der auch die Druckkriechversuche durchgeführt wurden.

Nach dem Erreichen einer Anfangsspannung mit vorgegebener Lastrampe wurde der Sollwert der Spannung in einem Sollwert-Sprung auf etwa 1 MPa herabgesetzt. Während der Entlastung ist die Veränderung der Stauchung der Probe aufgezeichnet worden. Durch die Messung bei einer schnellen Entlastung wurde die spontane Stauchung der Probe ohne Beeinflussung durch zeitabhängige Stauchungsanteile gemessen. Aus der Spannungsdifferenz und dem Unterschied der Stauchungen wird nach Gleichung 1 der Elastizitätsmodul berechnet.

Die Anfangsspannung wurde mit vorgegebener Lastrampe, entsprechend 0,5 MPa/s, eingestellt. Der Elastizitätsmodul wurde entweder direkt nach dem Erreichen der Anfangsspannung oder durch wiederholte Laständerung, also nach dem nochmaligen Aufbringen der Anfangsspannung, ermittelt. Es wurden so bis zu drei Bestimmungen des Elastizitätsmoduls durchgeführt. Der Elastizitätsmodul konnte auch zum Ende eines Druckkriechversuchs bei der schnellen Entlastung von der Prüfspannung bestimmt werden.

4.2.2.2 Verformungsversuche an separierten Korrosionsschutzschichten und Vollproben

An den separierten Korrosionsschutzschichten und den Vollproben aus Korrosionsschutzschichtmaterial sind Druckkriechversuche bei konstanter Last und Temperatur zur Untersuchung des zeitabhängigen Verformungsverhaltens durchgeführt worden. Zur Ermittlung der temperaturabhängigen Änderung des Verformungsverhaltens und zur Bestimmung von Materialdaten sind außerdem Zugversuche an Kleinzugproben aus separierten Korrosionsschutzschichten mit der Kleinprüfmaschine im Rasterelektronen-Mikroskop vorgenommen worden.

Druckkriechversuche an separierten Korrosionsschutzschichten und Vollproben aus Korrosionsschutzschichtmaterial

Die Druckkriechversuche an Korrosionsschutzschichtmaterial sind auf der beschriebenen Prüfmaschine für Druckversuche durchgeführt worden.

Die Durchführung dieser Versuche ist mit dem Vorgehen bei den Druckkriechversuchen an separierten Wärmedämmschichten identisch.

Zugversuche an separierten Korrosionsschutzschichten

Die Zugversuche an separierten Kleinzugproben aus Korrosionsschutzschichtmaterial wurden auf einer Kleinprüfmaschine (Zugmodul 5000N von Kammrath und Weiss GmbH) für in-situ-Beobachtung im Rasterelektronenmikroskop LEO 440 durchgeführt, die in Abbildung 52 zu sehen ist. Zur Lastmessung diente eine 5 kN-Lastmessdose. Die Querbewegung zur Bestimmung der Längeänderung wurde mit einem induktiv arbeitenden Wegmesser aufgenommen. Zur Beheizung der Probe wurde ein widerstandsbeheizter Kohlenfadenofen eingesetzt. Dieser heizte im Rasterelektronenmikroskop unter Vakuumbedingungen die Probenmitte durch Strahlungswärme auf. Die Temperatur wurde mit einem NiCr/Ni-Thermoelement etwa 1 mm von der Probe unter der Oberfläche des Ofens bestimmt.

Der Elastizitätsmodul wurde aus der Steigung der Tangente am Nullpunkt der Spannungs-Dehnungskurve ermittelt. Mit diesem Elastizitätsmodul ist die 0,2%-Dehngrenze und nach dem Bruch die Bruchdehnung bestimmt worden.

Nach Erreichen einer hinreichend stabilen Temperatur wurde die Probe bis zum Versagen mit konstanter Querbewegungsgeschwindigkeit von 10 $\mu\text{m/s}$ gezogen. Diese Geschwindigkeit entspricht einer Dehnrate von etwa $1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

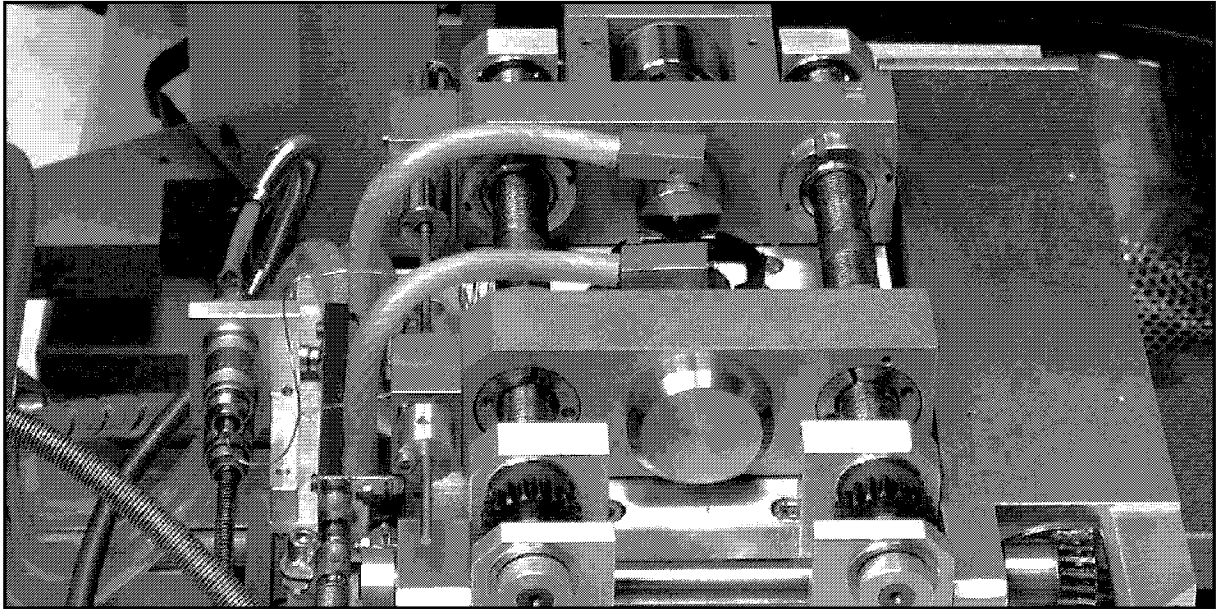


Abbildung 52: Ansicht der Kleinprüfmaschine

4.2.3 Präparation der Proben zur Gefügeuntersuchung

Zur Untersuchung der Mikrostruktur ist das Probenmaterial zunächst eingebettet und dann präpariert worden.

Die keramisch beschichteten Ermüdungsproben und die separierten Schichten wurden zunächst in kalt abbindendem Kunstharz (Aralmit D-Harz-Einbettmittel mit Härter) eingebettet, bevor mit einem Präzisionstrennschleifer (IsoMet 4000, Wirtz-Buehler GmbH) die gewünschten Schnitte gemacht wurden. Dadurch sollte erreicht werden, dass Präparationschädigungen an der Keramiksicht weitgehend vermieden werden. Die metallischen Ermüdungsproben wurden ohne vorherige Einbettung gesägt. Die danach eingebetteten Schnittstücke sind mit SiC-Papier bis zu einer Körnung von P1200 plangeschliffen worden. Die Politur dieser Flächen erfolgte mit Diamantpaste und Poliersuspension auf Ölbasis mit absteigenden Korngrößen von 6 auf 3 und 1 μm auf einem harten Chemiefasertuch. Abschließend kam eine leicht ätzende Politur-Suspension auf koloidaler SiO_2 -Basis (Mastermet, Wirtz-Buehler GmbH) auf langflorigem, synthetischem Samttuch zum Einsatz. Um die Phasenverteilung an einem Teil der Proben mit Korrosionsschutzschicht besser sichtbar zu machen, wurden die so präparierten Flächen mit einer MoO_3 -Ätzung (98 ml destilliertes H_2O , 2 ml HF, MoO_3 bis Sättigung) behandelt.

Zur Aufnahme der Gefügebilder kam ein Lichtmikroskop und ein Rasterelektronenmikroskop LEO 440 zum Einsatz, in dem auch EDX-Messungen der Anteile chemischer Elemente in der Oberfläche durchgeführt werden konnten.

5 Versuchsergebnisse

5.1 Untersuchung des Ermüdungsverhaltens

Die Untersuchungen des Ermüdungsverhaltens umfassen Versuche an

- unbeschichteten Grundwerkstoffproben aus IN 792 CC und CMSX-4
- den beiden Werkstoffen mit Korrosionsschutzschicht und
- den beiden Werkstoffen mit Korrosionsschutzschicht und Wärmedämmschicht.

Die Gesamtheit der Versuche setzt sich zusammen aus isothermen LCF-Versuchen bei 450 und 950°C und TMF-Versuchen (out-of-phase) mit den gleichen Randtemperaturen von 450 und 950°C. Die TMF-Versuche wurden mit beiden Grundwerkstoffen inklusive der metallischen und keramischen Schutzschicht durchgeführt, die LCF-Versuche sowohl an den unbeschichteten Grundwerkstoffen, den beiden mit Korrosionsschutzschicht beschichteten Werkstoffen als auch den mit Wärmedämmschicht beschichteten Werkstoffen.

Aus dem Vergleich der unterschiedlichen Versuche und Werkstoffe sollen Rückschlüsse darauf gezogen werden, welche Einflussgrößen die Ermüdungslebensdauer begrenzen und wie diese Einflüsse mit der Ermüdungsschädigung korreliert sind. Die Schädigungen wurden mit metallographischen Methoden und mit der Schallemissionsanalyse untersucht. Darüber hinaus werden Berechnungen mit der Finite-Elemente-Methode dargestellt, die es ermöglichen, die Spannungsverteilung in der Wärmedämmschicht bei unterschiedlichen Belastungen zur Beurteilung der Schädigung heranzuziehen.

5.1.1 *Low-Cycle-Fatigue (LCF)*

Zunächst werden ausgewählte Spannungs-Dehnungshysteresen, jeweils des ersten Belastungszyklus, dargestellt, um Aussagen über den jeweiligen elastischen und nicht elastischen Verformungsanteil beider Grundwerkstoffe bei 450 und 950°C abzuleiten und das Spannungsniveau zu charakterisieren, das sich bei gleicher Dehnungsschwingbreite ergibt. In Abbildung 53 bis Abbildung 56 sind die Spannungs-Dehnungshysteresen des ersten Belastungszyklus eines LCF-Versuchs von Proben aus CMSX-4 und IN 792 CC bei 450 und 950°C dargestellt.

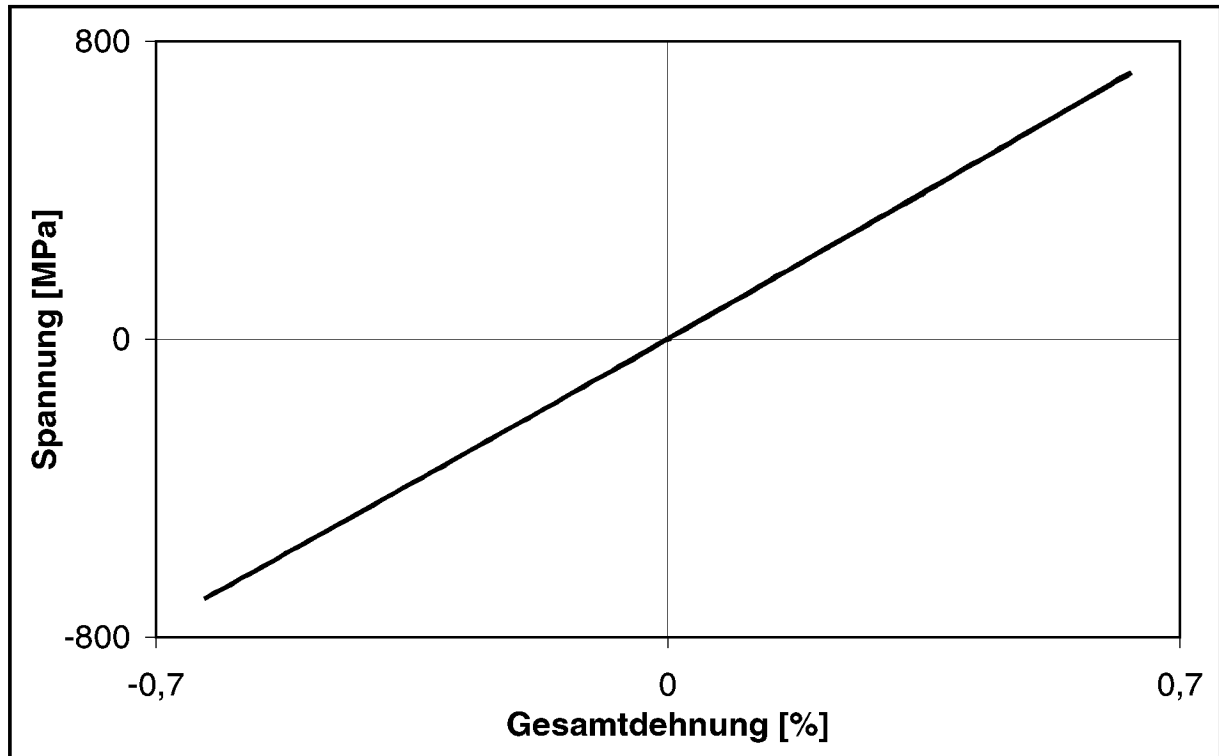


Abbildung 53: Spannungs-Dehnungshysterese des ersten Zyklus einer Probe aus CMSX-4 unter LCF-Belastung bei 450°C; $\Delta\epsilon_{\text{ges}}=1,27\%$

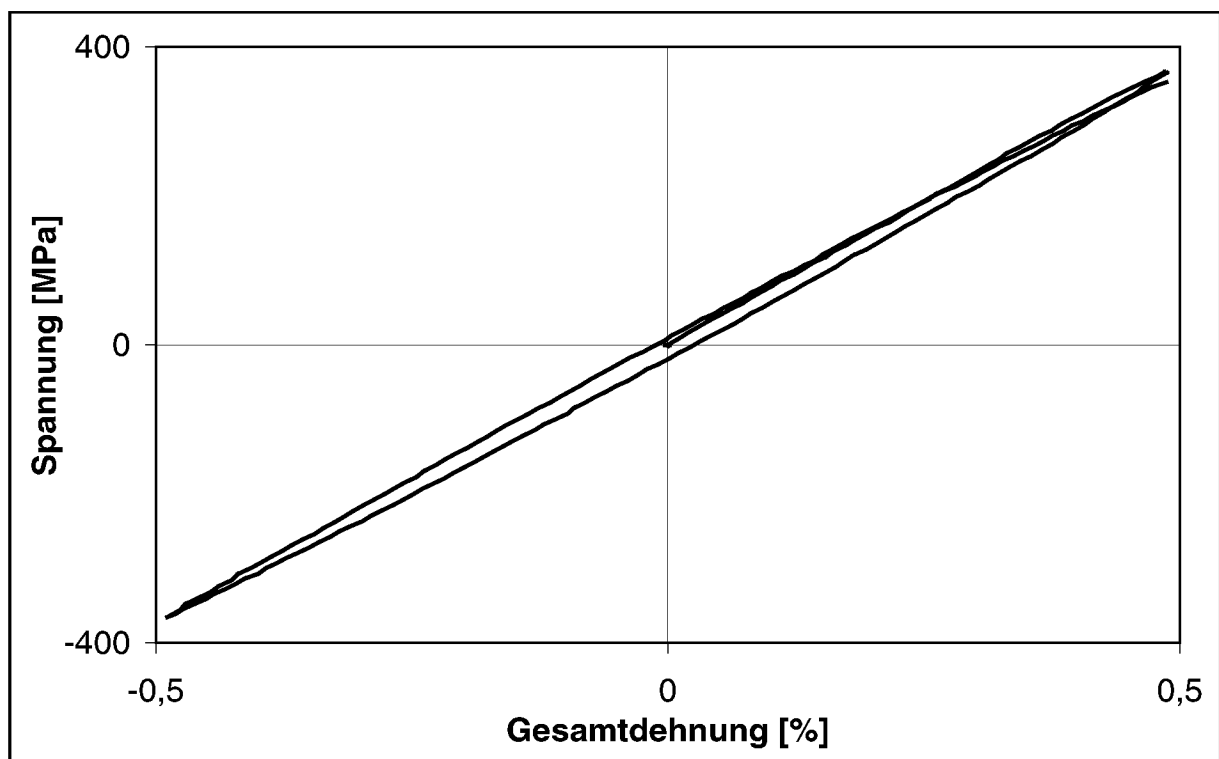


Abbildung 54: Spannungs-Dehnungshysterese des ersten Zyklus einer Probe aus CMSX-4 unter LCF-Belastung bei 950°C; $\Delta\epsilon_{\text{ges}}=0,97\%$

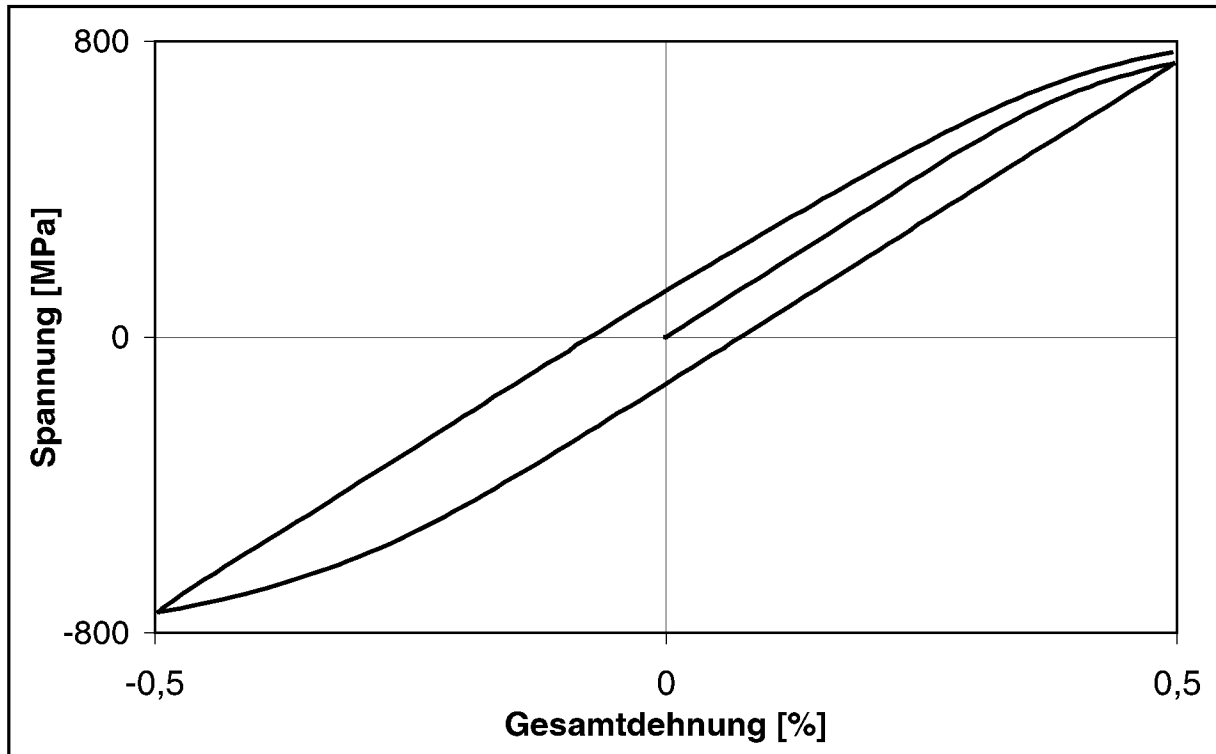


Abbildung 55: Spannungs-Dehnungshysterese des ersten Zyklus einer Probe aus IN 792 CC unter LCF-Belastung bei 450°C; $\Delta\epsilon_{\text{ges}}=0,99\%$

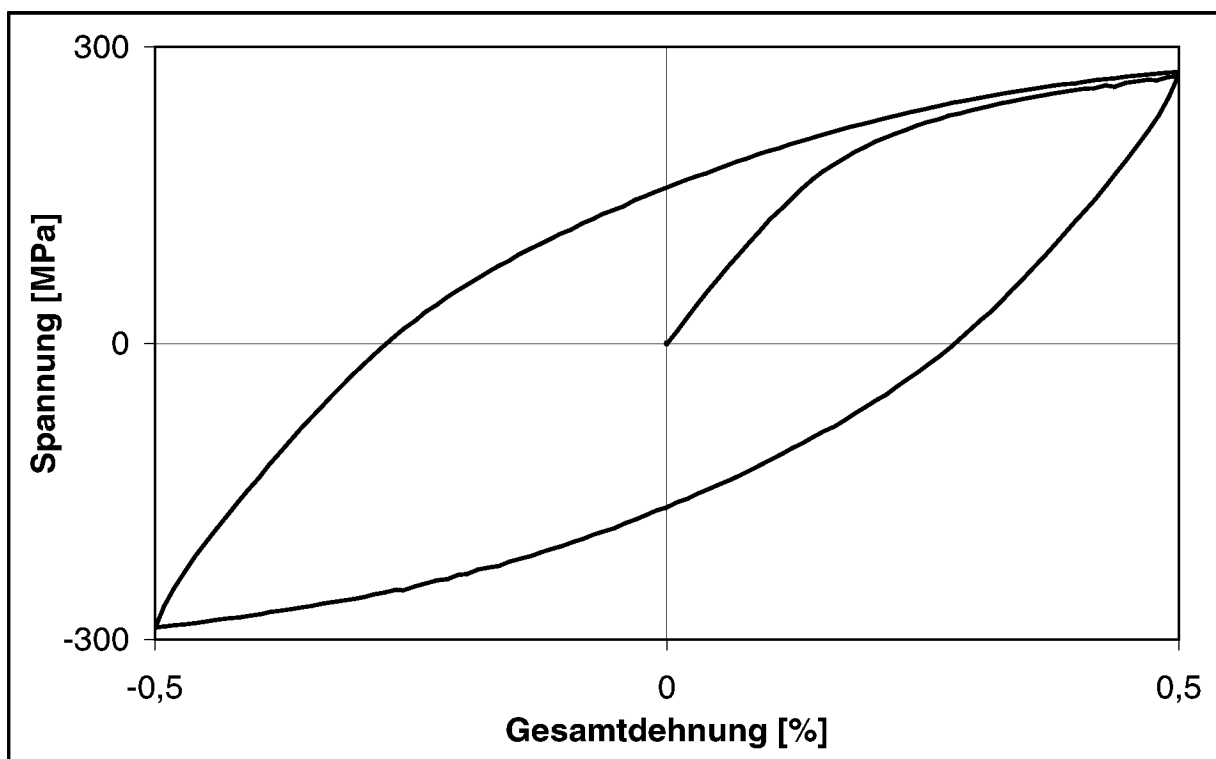


Abbildung 56: Spannungs-Dehnungshysterese des ersten Zyklus einer Probe aus IN 792 CC unter LCF-Belastung bei 950°C; $\Delta\epsilon_{\text{ges}}=1,0\%$

Die einkristallinen Proben des Werkstoffs CMSX-4 zeigen bei beiden Temperaturen und bei den gewählten Dehnungsschwingbreiten kaum einen plastischen Verformungsbereich. Die Verformung ist bei 450°C rein elastisch und bei 950°C nahezu rein elastisch. Im Gegensatz dazu belegen die Spannungs-Dehnungshysteresen von Proben des polykristallinen Werkstoffs IN 792 CC schon bei 450°C einen begrenzten plastischen Verformungsbereich und bei 950°C ist ein großer Anteil der Verformung plastisch. Die bei gleicher Gesamtdehnung in den Grundwerkstoffen auftretenden Spannungsniveaus sind bei 950 °C niedriger als bei 450°C. Die Spannungen bei gleicher Gesamtdehnung liegen bei 450°C für IN 792 CC höher als für den Werkstoff CMSX-4. Bei 950°C sind die Spannungen in CMSX-4 größer als in dem Werkstoff IN 792 CC.

In Abbildung 57 bis Abbildung 60 werden die Wechselverformungskurven (S-N-Kurven) der LCF-Versuche bei 450 und 950°C an Proben der beiden Werkstoffe, CMSX-4 und IN 792 CC, mit und ohne Korrosionsschutzschicht als Auftragung der Spannungsamplitude über der Zyklenzahl dargestellt. In Abbildung 61 und Abbildung 62 sind die Wechselverformungskurven (S-N-Kurven) der LCF-Versuche bei 950°C an Proben beider Werkstoffe mit Wärmedämmschichtsystem dargestellt.

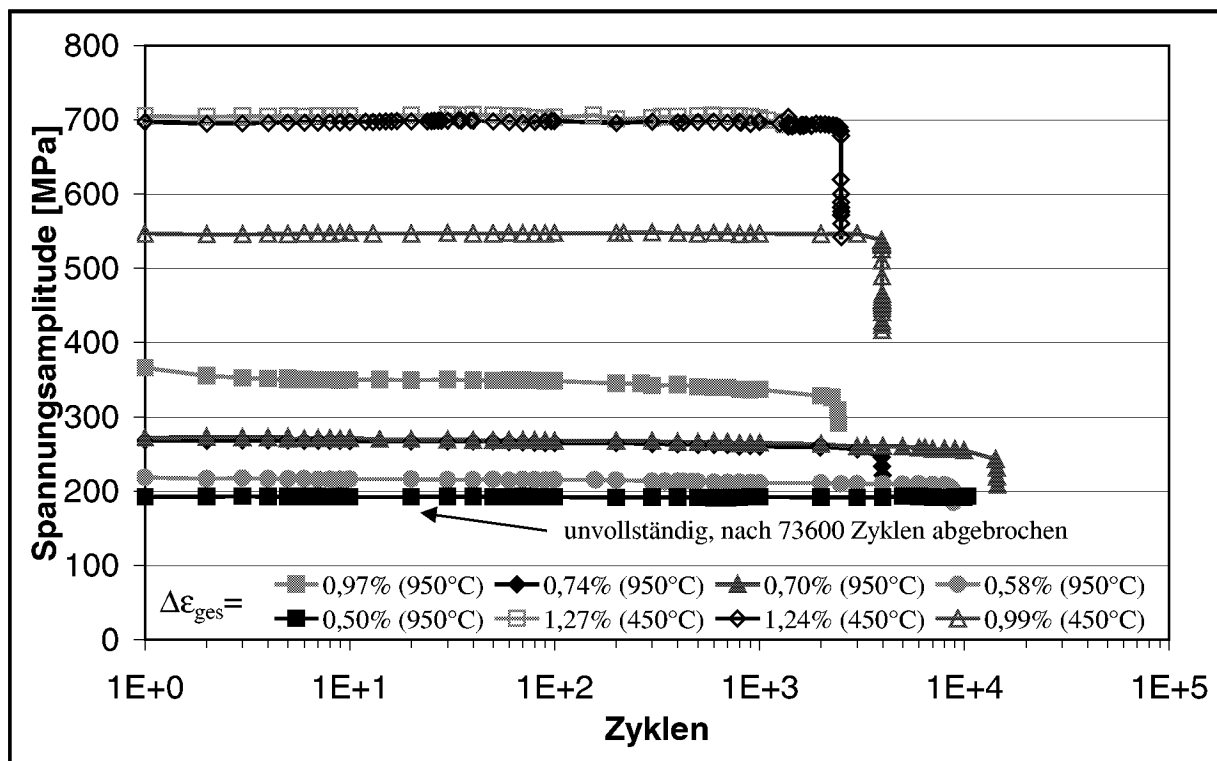


Abbildung 57: Wechselverformungskurven der LCF-Versuche an unbeschichteten Proben aus CMSX-4 bei 450°C und 950°C

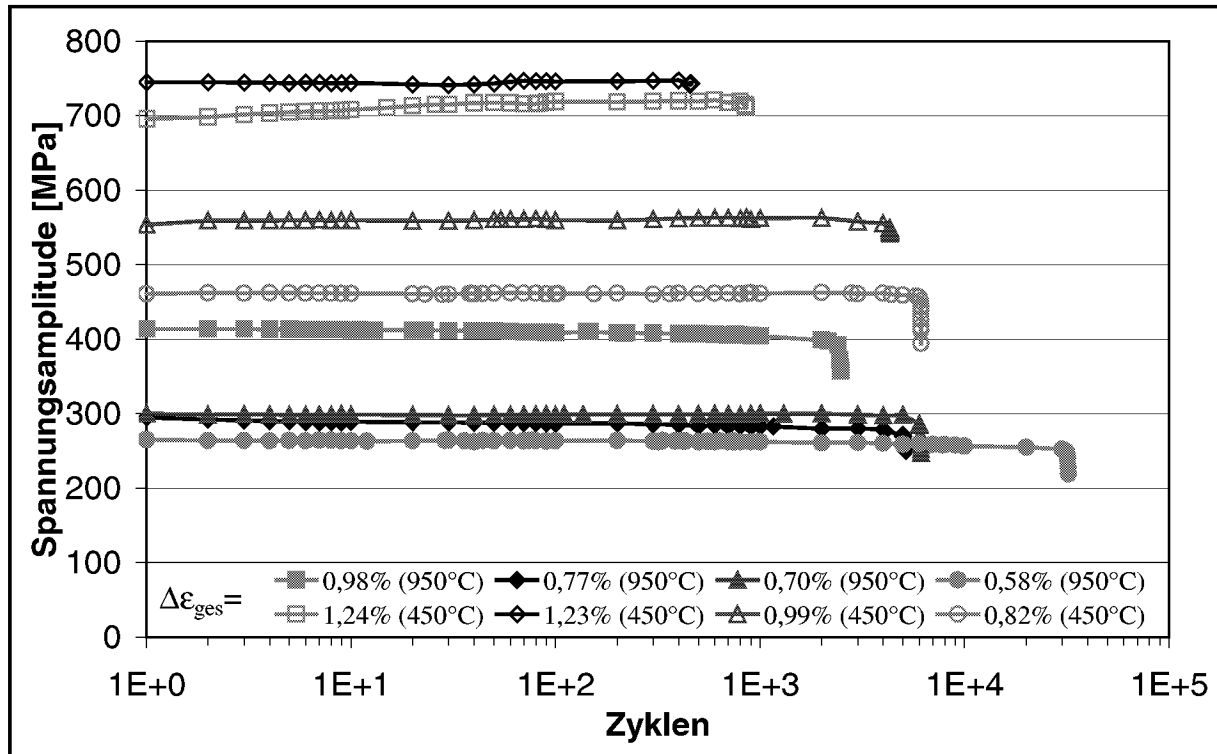


Abbildung 58: Wechselverformungskurven der LCF-Versuche an Proben aus CMSX-4 mit Korrosionsschutzschicht bei 450°C und 950°C

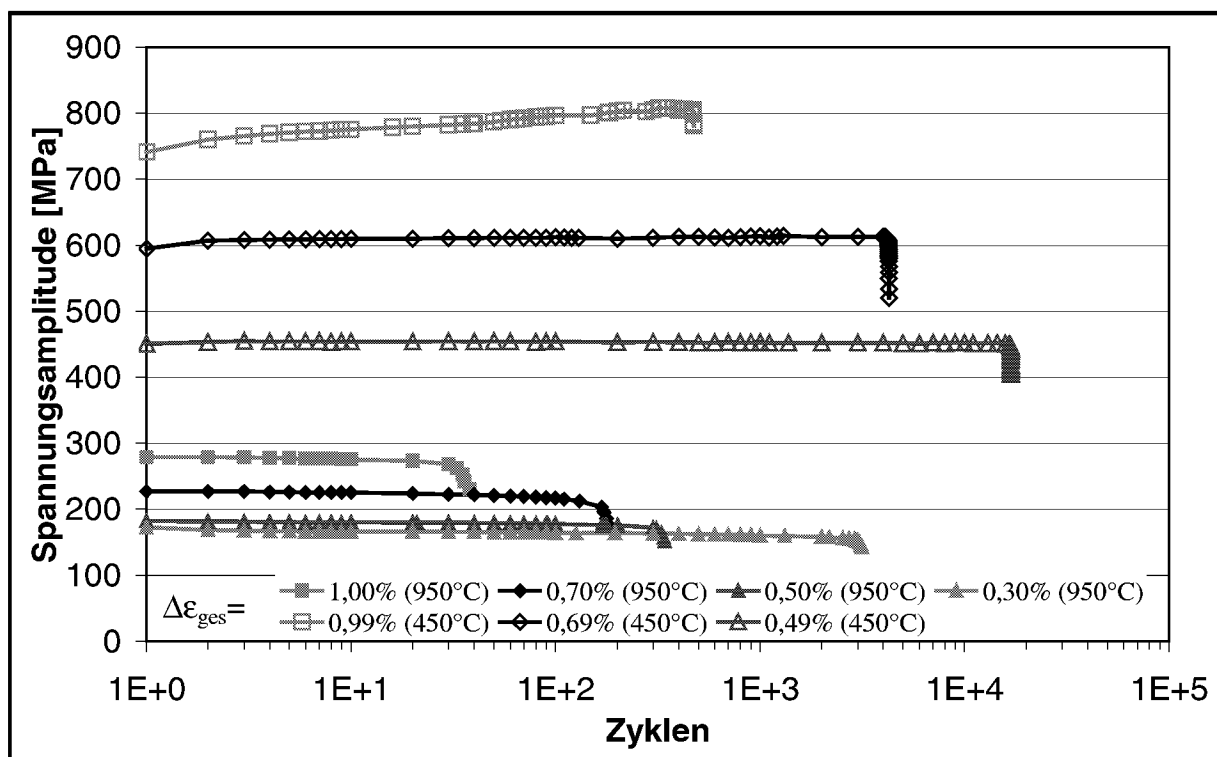


Abbildung 59: Wechselverformungskurven der LCF-Versuche an unbeschichteten Proben aus IN 792 CC bei 450°C und 950°C

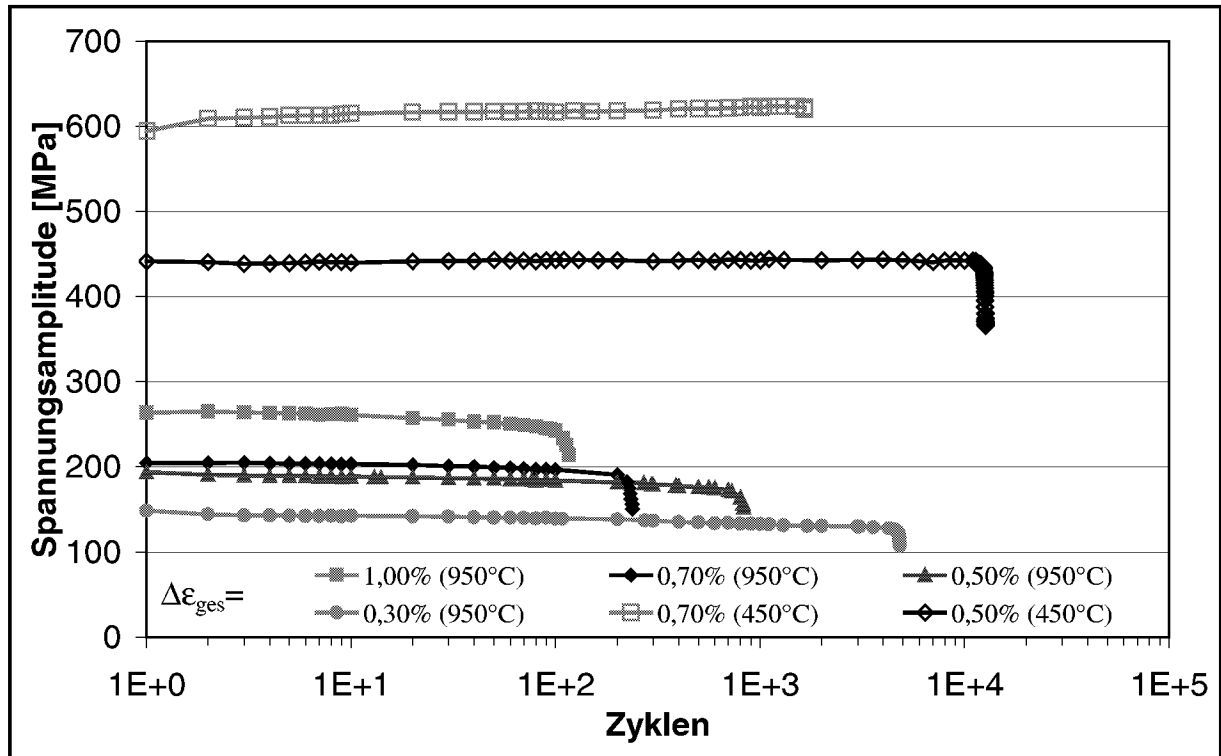


Abbildung 60: Wechselverformungskurven der LCF-Versuche an Proben aus IN 792 CC mit Korrosionsschutzschicht bei 450°C und 950°C

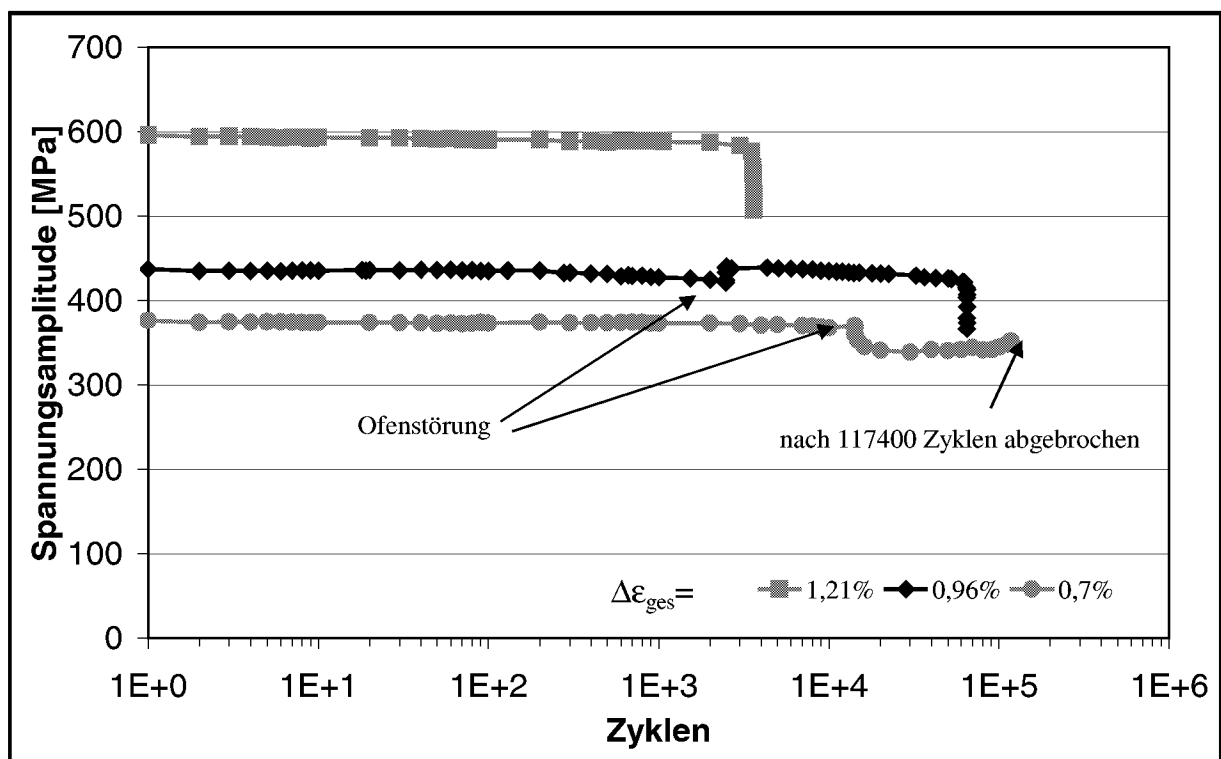


Abbildung 61: Wechselverformungskurven der LCF-Versuche an Proben aus CMSX-4 mit Wärmedämmschichtsystem bei 950°C

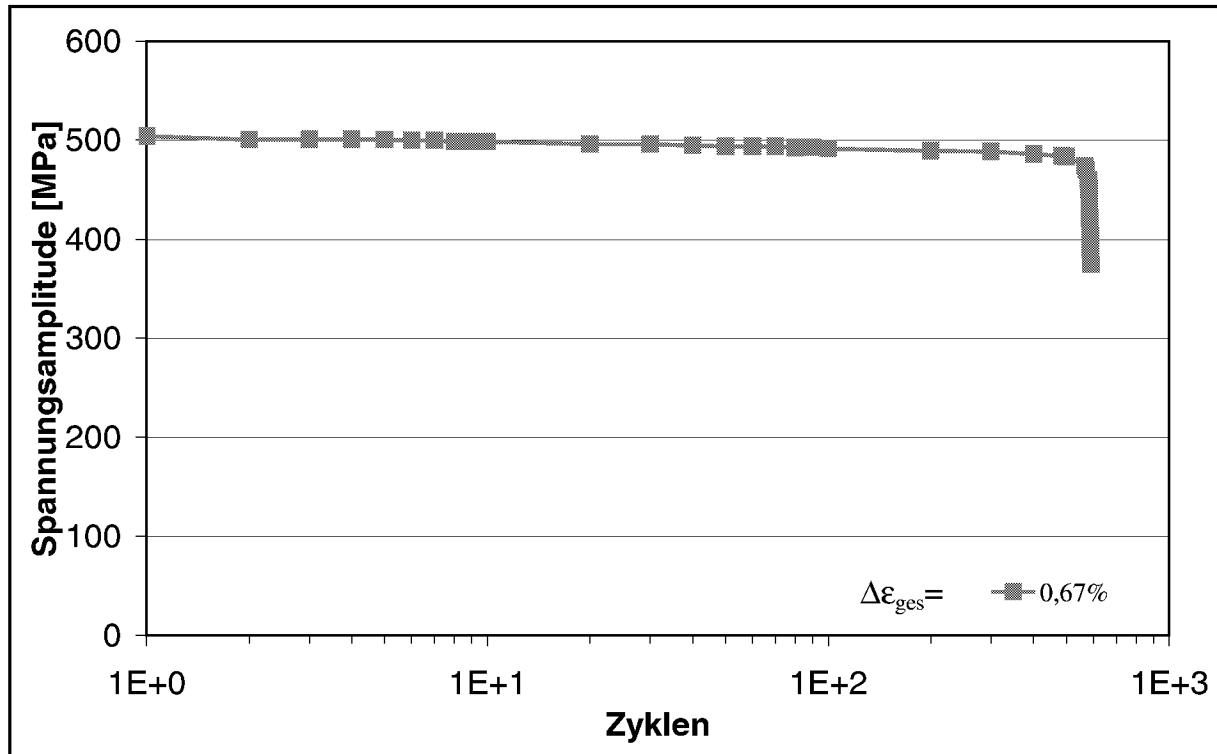


Abbildung 62: Wechselverformungskurve des LCF-Versuchs an einer Probe aus IN 792 CC mit Wärmedämmschichtsystem bei 950°C

Die Wechselverformungskurven der Proben aus CMSX-4 ergeben über den größten Teil der Zyklen ein nahezu konstantes Spannungsniveau. Unter großen Dehnungsschwingbreiten (> etwa 0,9%) bei 950°C ist eine geringe zyklische Entfestigung festzustellen. Die Wechselverformungskurven der Proben aus IN 792 CC weisen bei 950°C eine leichte zyklische Entfestigung auf. Unter LCF-Belastung bei 450°C mit großen Dehnungsschwingbreiten (> etwa 0,7%) steigen die Spannungsamplituden der Proben aus IN 792 CC zunächst an.

In Abbildung 63 und Abbildung 64 ist die Gesamtdehnungsschwingbreite über der Bruchzyklenzahl für die Versuche an Proben aus CMSX-4 und IN 792 CC bei beiden Temperaturen dargestellt. Es sind Versuche an unbeschichteten Proben sowie an Proben mit Korrosionsschutzschicht (BC) und Wärmedämmschichtsystem (TBC), bestehend aus Korrosionsschutzschicht und Wärmedämmschicht, aufgetragen. Die Pfeile in Abbildung 63 kennzeichnen die Proben, die vor dem Bruch ausgebaut worden sind. Die Ergebnisse der LCF-Versuche bei 450°C und 950°C sind in den Tabellen A1 und A2 im Anhang zusammengefasst.

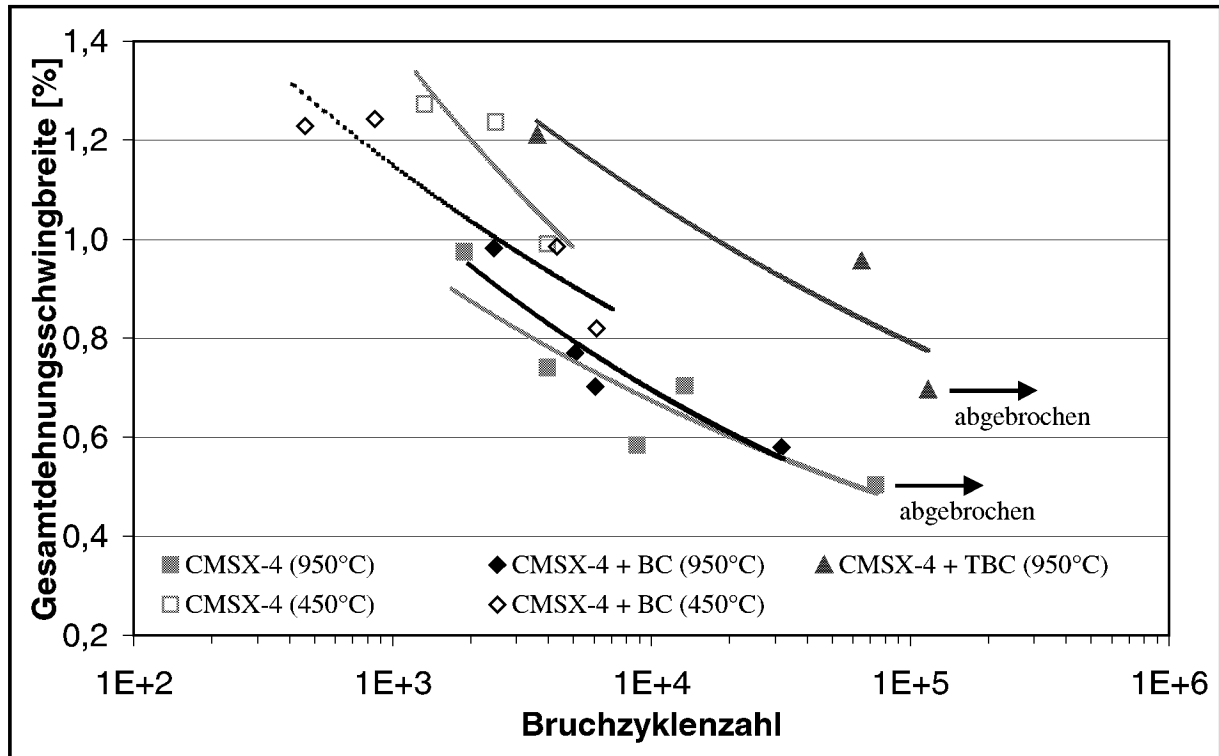


Abbildung 63: Gesamtdehnungsschwingbreite über der Bruchzyklenzahl der LCF-Versuche an Proben aus CMSX-4 mit und ohne Beschichtung bei 450°C und 950°C

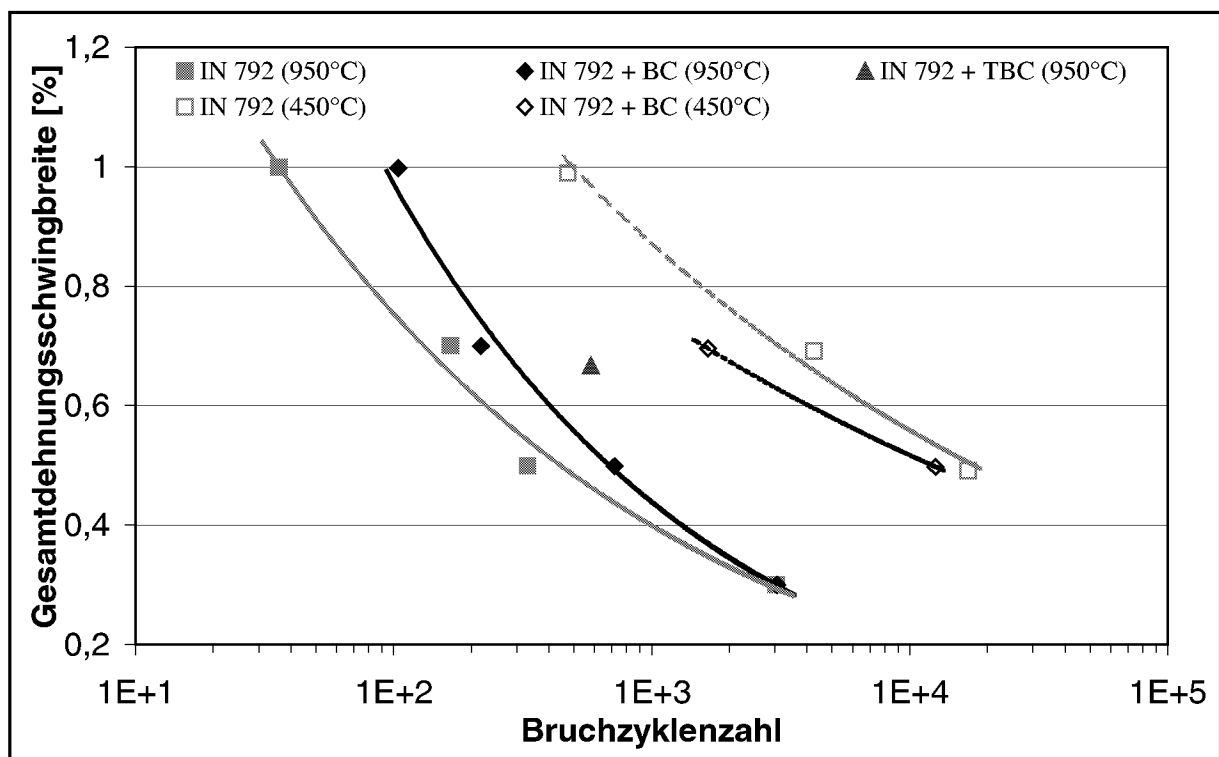


Abbildung 64: Gesamtdehnungsschwingbreite über der Bruchzyklenzahl der LCF-Versuche an Proben aus IN 792 CC mit und ohne Beschichtung bei 450°C und 950°C

Der Vergleich der Ergebnisse der LCF-Versuche an den unbeschichteten Proben beider Grundwerkstoffe zeigt, dass der einkristalline Werkstoff CMSX-4 sowohl bei 950°C als auch bei 450°C wesentlich höhere Bruchzyklenzahlen als der polykristalline Werkstoff IN 792 CC hat. Weiterhin nimmt die Bruchzyklenzahl mit steigender Temperatur von 450 auf 950°C für IN792 CC deutlich stärker ab als die Bruchzyklenzahl für CMSX-4. Während IN 792 CC bei LCF-Belastung bei 450°C an unbeschichteten Proben über eine Größenordnung mehr Lastzyklen erträgt als bei 950°C, liegen die Bruchzyklenzahlen der LCF-Versuche bei 450°C für den Werkstoff CMSX-4 nur etwa bei dem zwei- bis vierfachen Wert der Versuche bei 950°C.

Für beide Grundwerkstoffe lässt sich ein einheitlicher Einfluss der Beschichtung mit Korrosionsschutzschicht auf die Ermüdungslebensdauer feststellen. Bei 450°C führt die metallische Korrosionsschutzschicht bei beiden Grundwerkstoffen zu einer Verringerung der Bruchzyklenzahlen. Bei 950°C bewirkt die Beschichtung in beiden Fällen eine Erhöhung der Bruchzyklenzahl. Der Einfluss der Beschichtung ist bei großen Dehnungsschwingbreiten größer als bei kleinen Dehnungsschwingbreiten. Bei 950°C bewirkt die Beschichtung mit Wärmedämmschicht eine zusätzliche Erhöhung der Bruchzyklenzahlen im Vergleich zu den Proben ohne Wärmedämmschicht, aber sonst gleicher Behandlung.

5.1.2 Thermal-Mechanical-Fatigue (TMF)

Nun werden ausgewählte Spannungs-Temperaturhysteresen, jeweils des ersten Belastungszyklus, dargestellt, um Aussagen über den jeweiligen elastischen und nicht elastischen Verformungsanteil beider Grundwerkstoffe im Temperaturverlauf zwischen den Randtemperaturen von 450 und 950°C abzuleiten und das Spannungsniveau zu charakterisieren, das sich bei etwa gleicher mechanischer Dehnungsschwingbreite ergibt. In Abbildung 65 und Abbildung 66 sind Spannungs-Temperaturhysteresen des ersten Belastungszyklus der TMF-Versuche an Proben mit Wärmedämmschicht aus dem einkristallinen Werkstoff CMSX-4 und dem polykristallinen Werkstoff IN 792 CC dargestellt. Dabei ist die Spannung über der Temperatur aufgetragen worden.

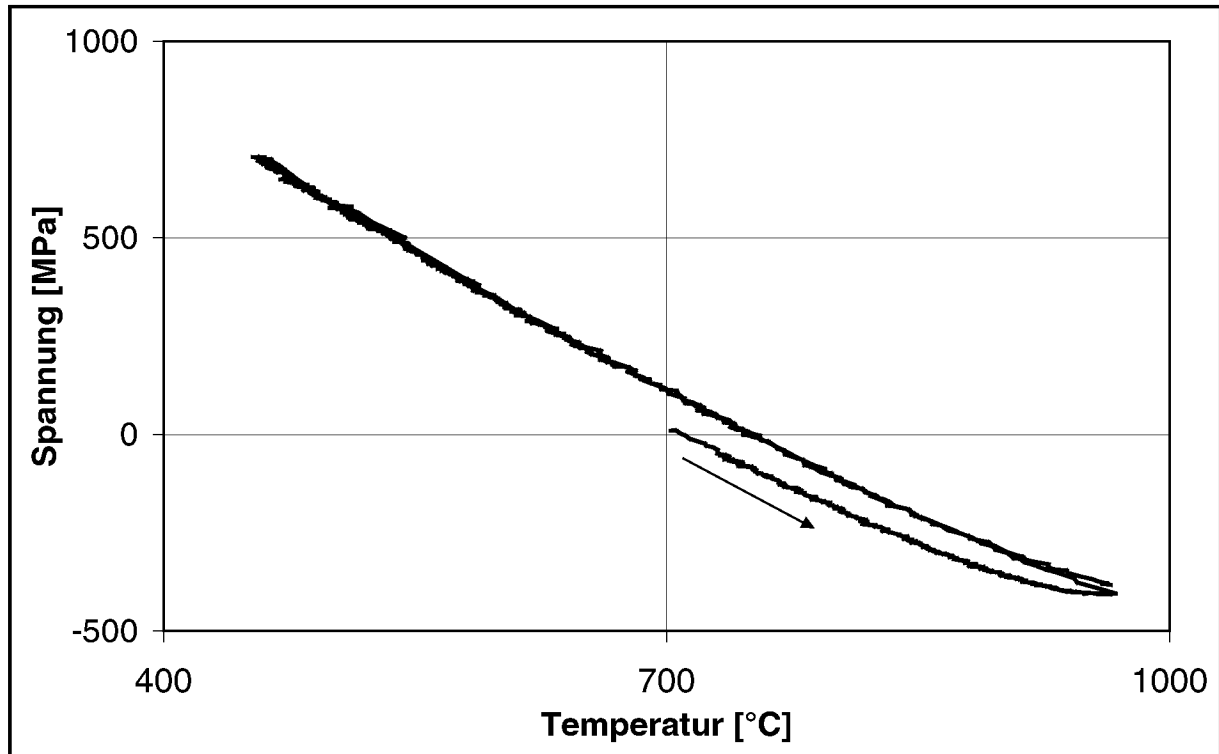


Abbildung 65: Spannungs-Temperaturhysterese des ersten Zyklus einer Probe aus CMSX-4 mit Wärmedämmschichtsystem unter TMF-Belastung; $\Delta\epsilon_{\text{mech}}=1,06\%$

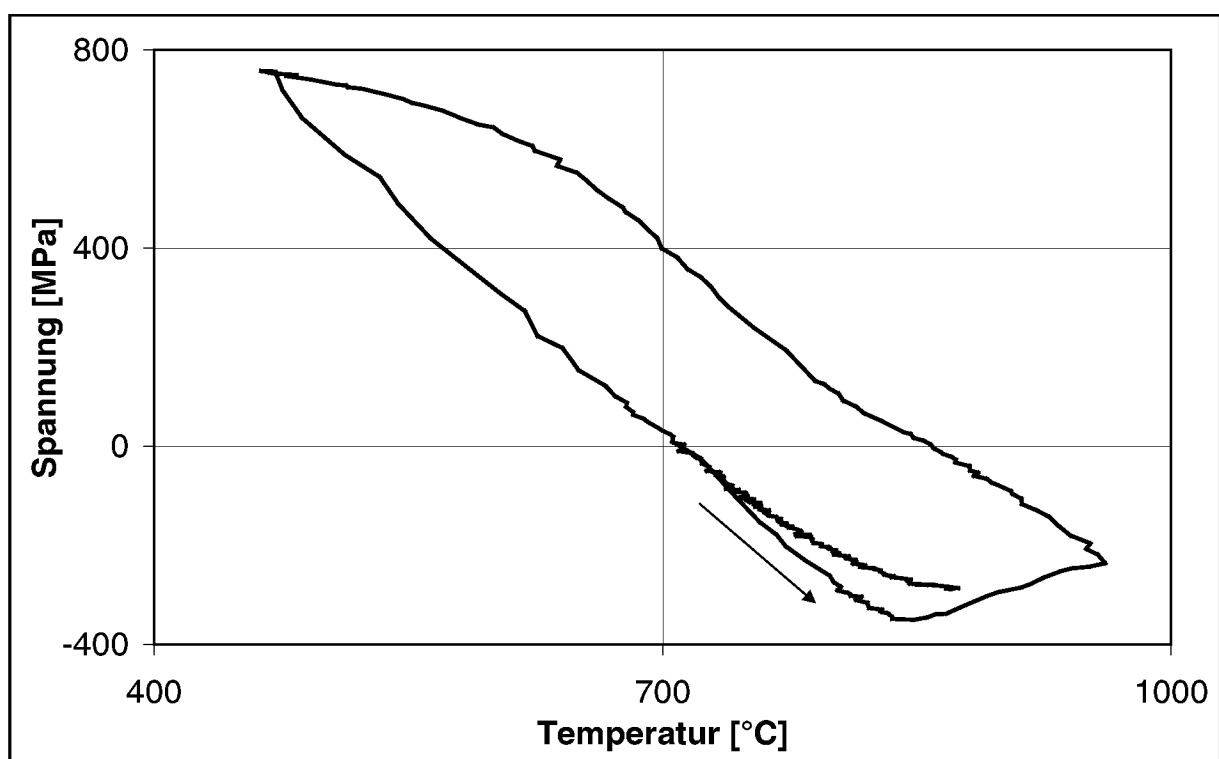


Abbildung 66: Spannungs-Temperaturhysterese des ersten Zyklus einer Probe aus IN 792 CC mit Wärmedämmschichtsystem unter TMF-Belastung; $\Delta\epsilon_{\text{mech}}=1,0\%$

Die mechanische Dehnung folgt in TMF-Versuchen, wie sie in dieser Arbeit durchgeführt worden sind, der Temperatur. Der einkristalline Werkstoff CMSX-4 zeigt nahezu rein elastische Verformung. Bei 950°C liegt ein äußerst geringer nicht elastischer Verformungsanteil vor. Im Gegensatz dazu verformt sich IN 792 CC im Temperaturbereich von 700°C bis 950°C bereits inelastisch und hat auch bei den niedrigen Temperaturen bis 450°C eine nicht elastische Komponente der Verformung. Insbesondere bei Temperaturen über 850°C sinken die Spannungen sogar trotz zunehmender Stauchung aufgrund eines starken nicht linearen Verformungsanteils. Diese inelastischen Verformungen bei hoher Temperatur führen für Proben beider Werkstoffe zu einer Verschiebung der Spannungen in den Zugbereich. Wie unter LCF-Belastung liegt das Spannungsniveau von IN 792 CC bei 450°C über dem von CMSX-4. Bei 950°C erreicht der Werkstoff CMSX-4 ein höheres Druckspannungsniveau als IN 792 CC.

Bei TMF-Versuchen an mit Wärmedämmschicht beschichteten Proben haben sich zwei unterschiedliche Versagensformen ergeben:

- Das Versagen des Grundwerkstoffs und der metallischen Korrosionsschutzschicht durch Bruch, wenn ein Versagenskriterium durch Abfall der Zugspannungsamplitude erreicht wird.
- Das Versagen der Wärmedämmschicht, das bei der Untersuchung von vor dem Bruch des Grundwerkstoffs und der Korrosionsschutzschicht ausgebauten Proben festgestellt wird.

Abbildung 67 zeigt die Spannungsamplitude über der Zyklenzahl der TMF-Versuche an CMSX-4 mit Wärmedämmschichtsystem, die zur Untersuchung des Zustands der Wärmedämmschicht vor dem Bruch der metallischen Komponenten ausgebaut worden sind. In Abbildung 68 und Abbildung 69 sind die Wechselverformungskurven (S-N-Kurven) der TMF-Versuche an CMSX-4 und IN 792 CC mit Wärmedämmschichtsystem bis zum Bruch aufgetragen.

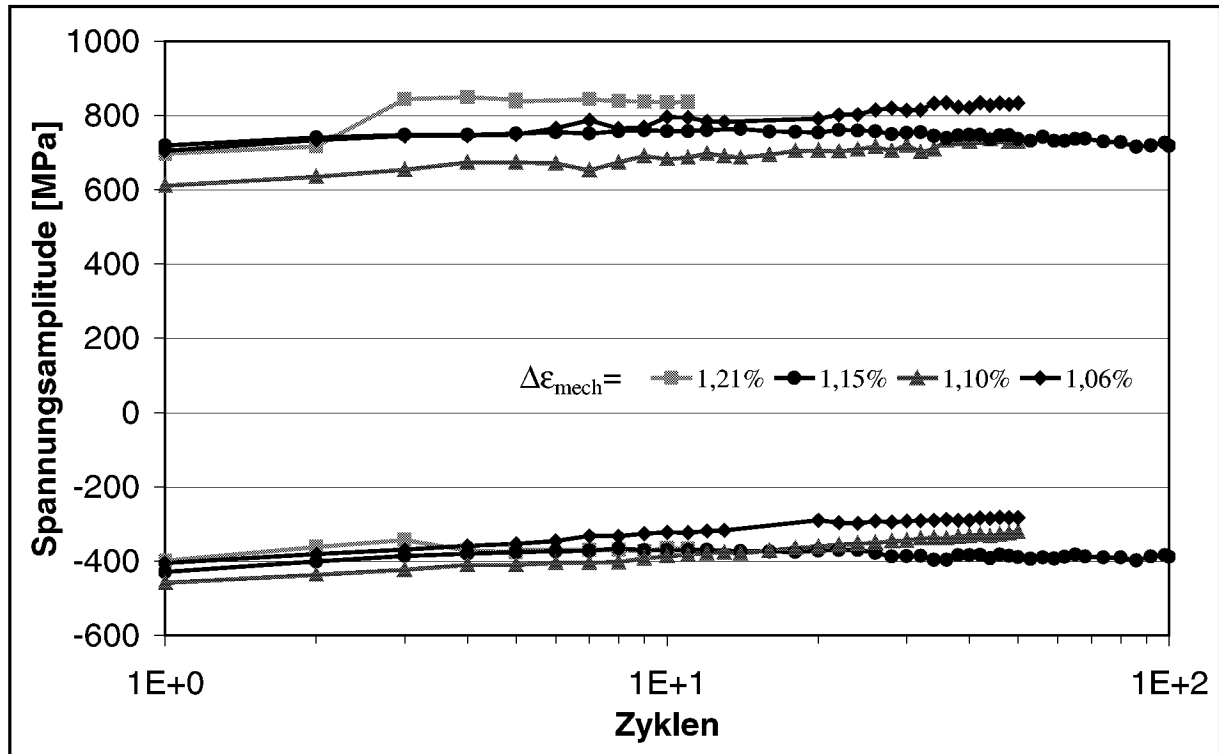


Abbildung 67: Wechselverformungskurven der TMF-Versuche an vor dem Bruch ausgebauten Proben aus CMSX-4 mit Wärmedämmschichtsystem

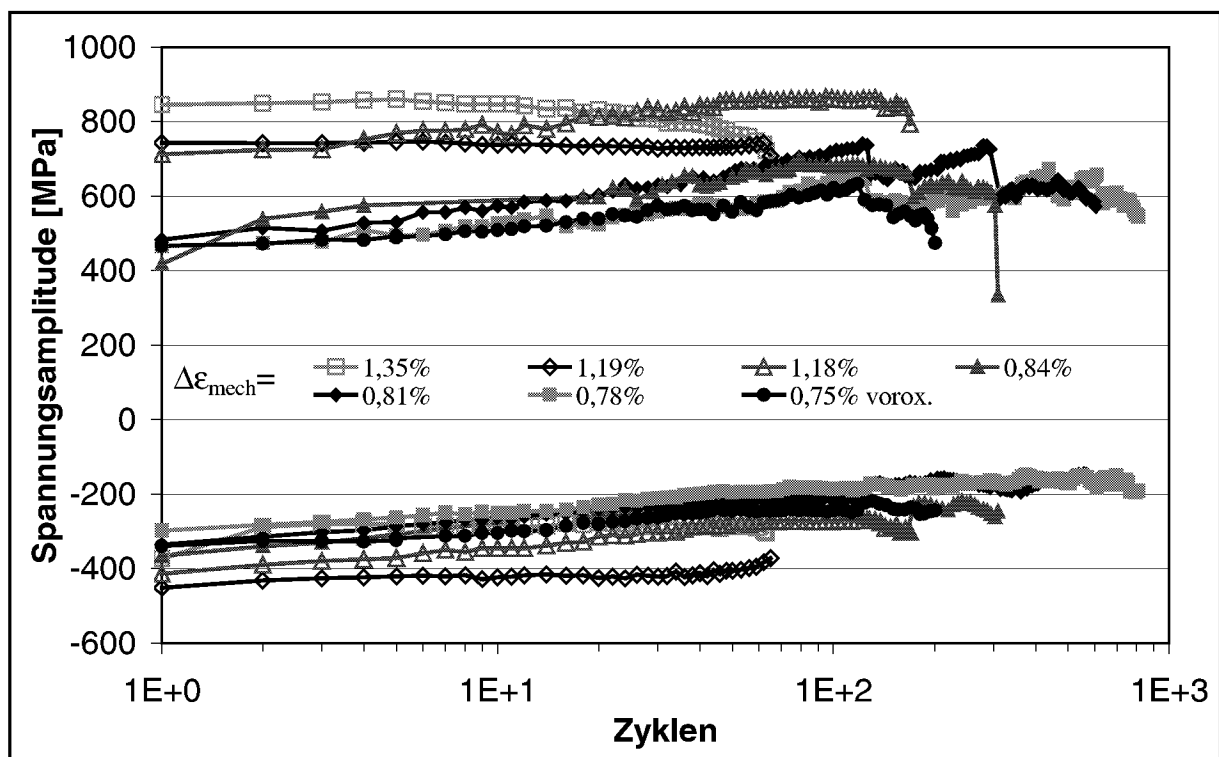


Abbildung 68: Wechselverformungskurven der TMF-Versuche an Proben aus CMSX-4 mit Wärmedämmschichtsystem

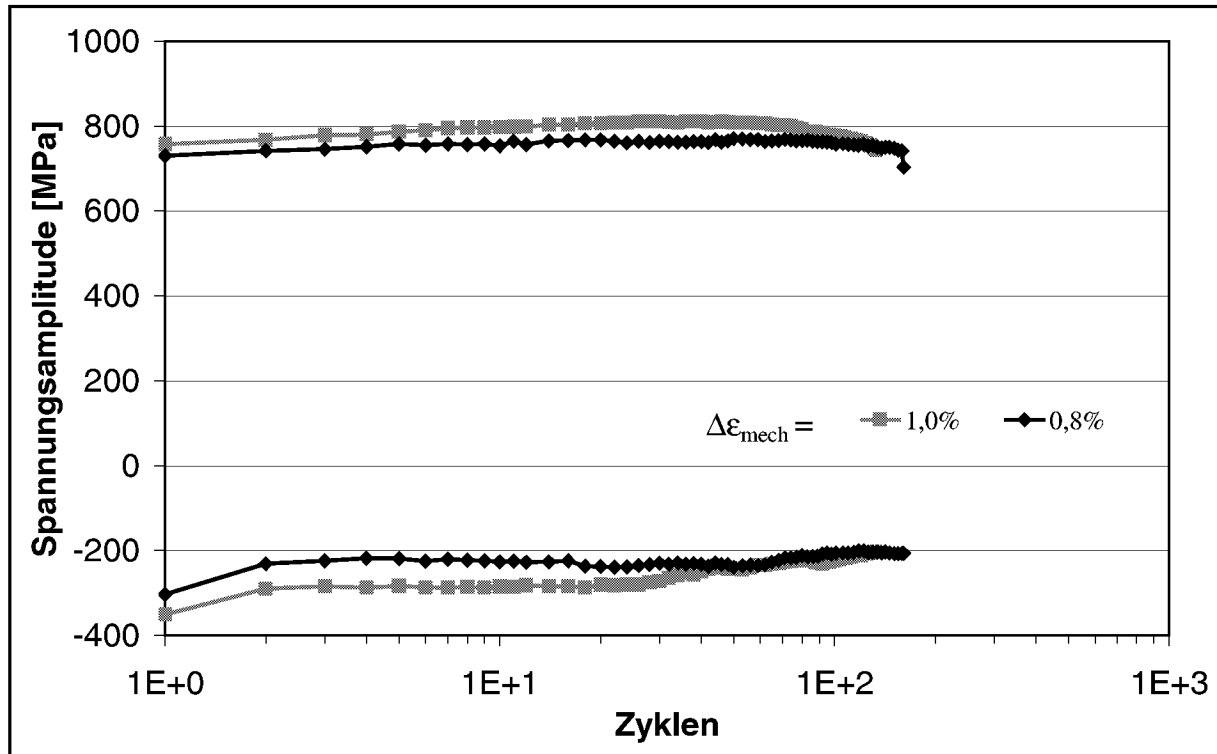


Abbildung 69: Wechselverformungskurven der TMF-Versuche an Proben aus IN 792 CC mit Wärmedämmschichtsystem

Einige Unstetigkeiten der Spannungsamplitude in Abbildung 68 sind auf das Zurücksetzen der kontinuierlichen Phasenverschiebung zwischen Temperatur- und Dehnungszyklus zurückzuführen. Die in den Wechselverformungskurven dargestellten Spannungen zeigen für beide Werkstoffe eine Verschiebung des Spannungsniveaus in Richtung des Zugbereichs. Diese Entwicklung der Spannungen hält für die Mehrzahl der durchgeführten Versuche über einen großen Teil der Zyklen an. Das Spannungsniveau in IN 792 CC bewegt sich im Gegensatz zu den Spannungen in CMSX-4 während des ersten Zyklus besonders stark in Richtung des Zugbereichs.

In Abbildung 70 und Abbildung 72 sind die mechanische Dehnungsschwingbreite über der Bruchzyklenzahl der TMF-Versuche an CMSX-4 und IN 792 CC mit den Ergebnissen der LCF-Versuche bei 450 und 950°C für unbeschichtete Proben sowie Proben mit Korrosionsschutzschicht (BC) und mit Wärmedämmschichtsystem (TBC) dargestellt. Abbildung 71 zeigt die mechanische Dehnungsschwingbreite über der Bruchzyklenzahl der TMF-Versuche an CMSX-4 mit Wärmedämmschichtsystem (TBC) im nicht voroxidierten Zustand und der Probe nach Voroxidation (TBC vorox.). Die Ergebnisse der TMF-Versuche sind in den Tabellen A3 und A4 im Anhang zusammengefasst.

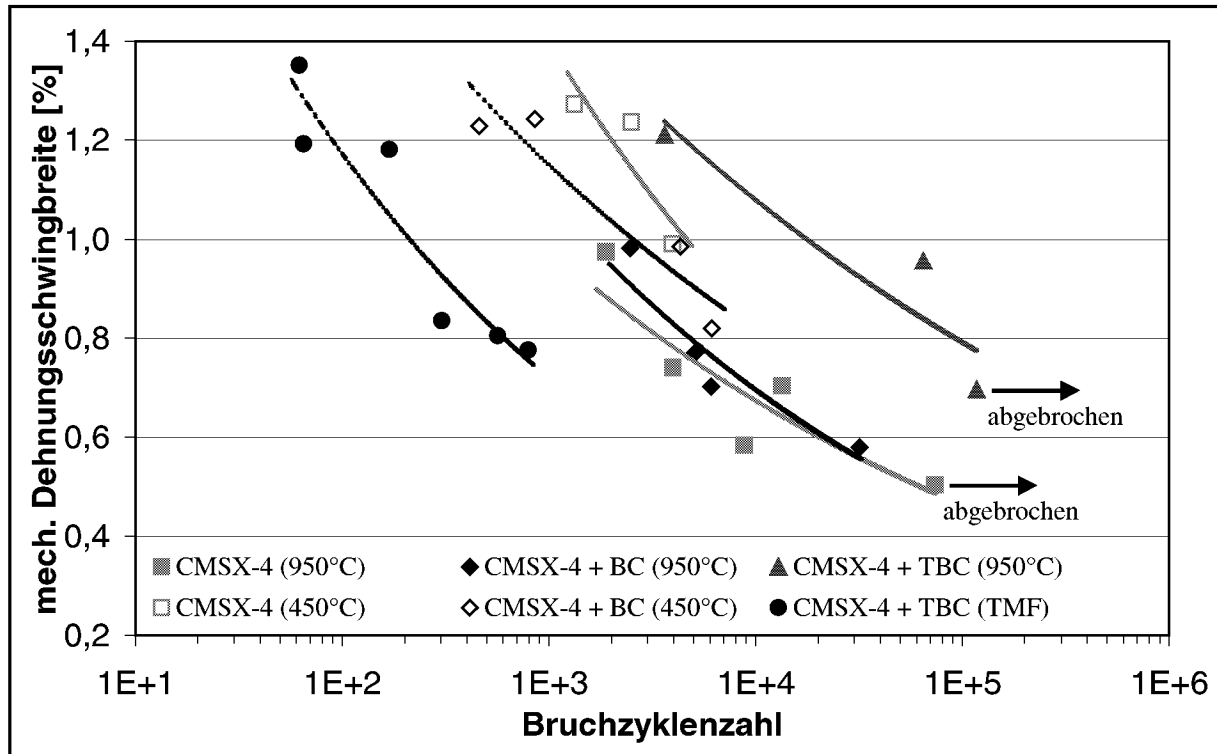


Abbildung 70: Mechanische Dehnungsschwingbreite über der Bruchzyklenzahl der TMF- und der isothermen LCF-Versuche an Proben aus CMSX-4 mit und ohne Beschichtung

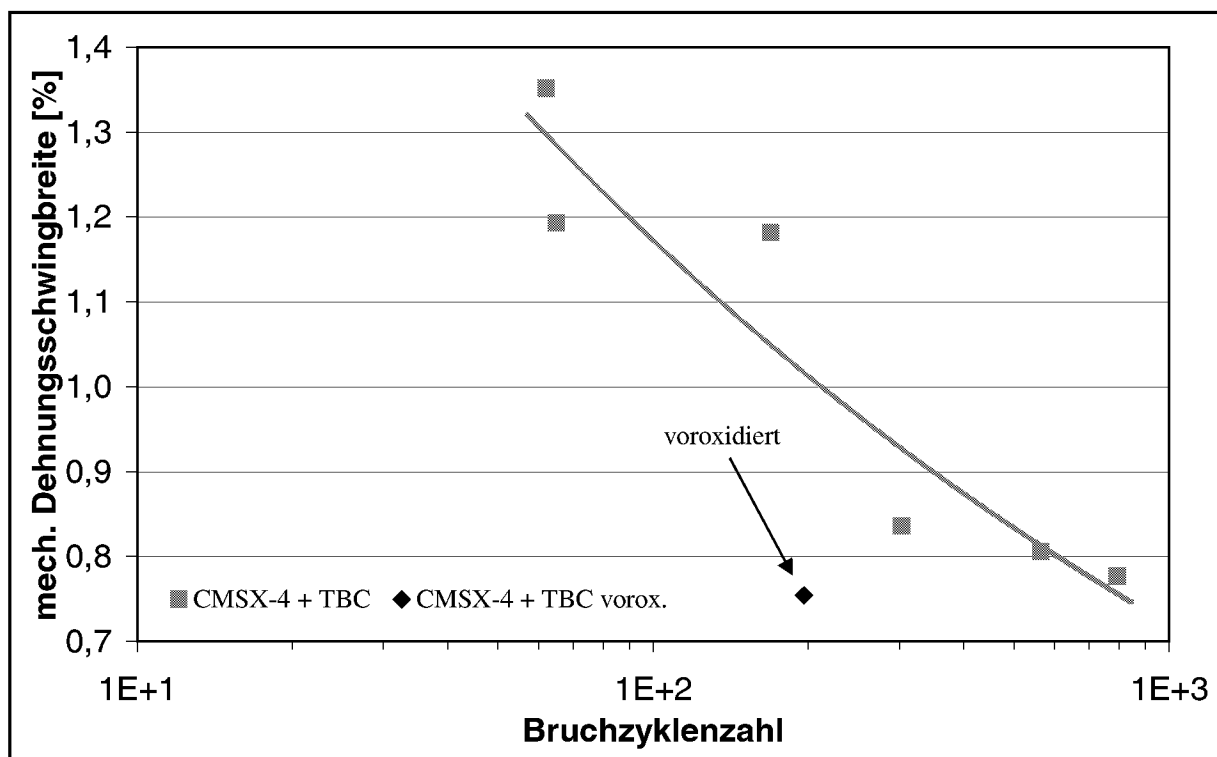


Abbildung 71: Mechanische Dehnungsschwingbreite über der Bruchzyklenzahl der TMF-Versuche an Proben aus CMSX-4 mit Wärmedämmschicht mit und ohne Voroxidation

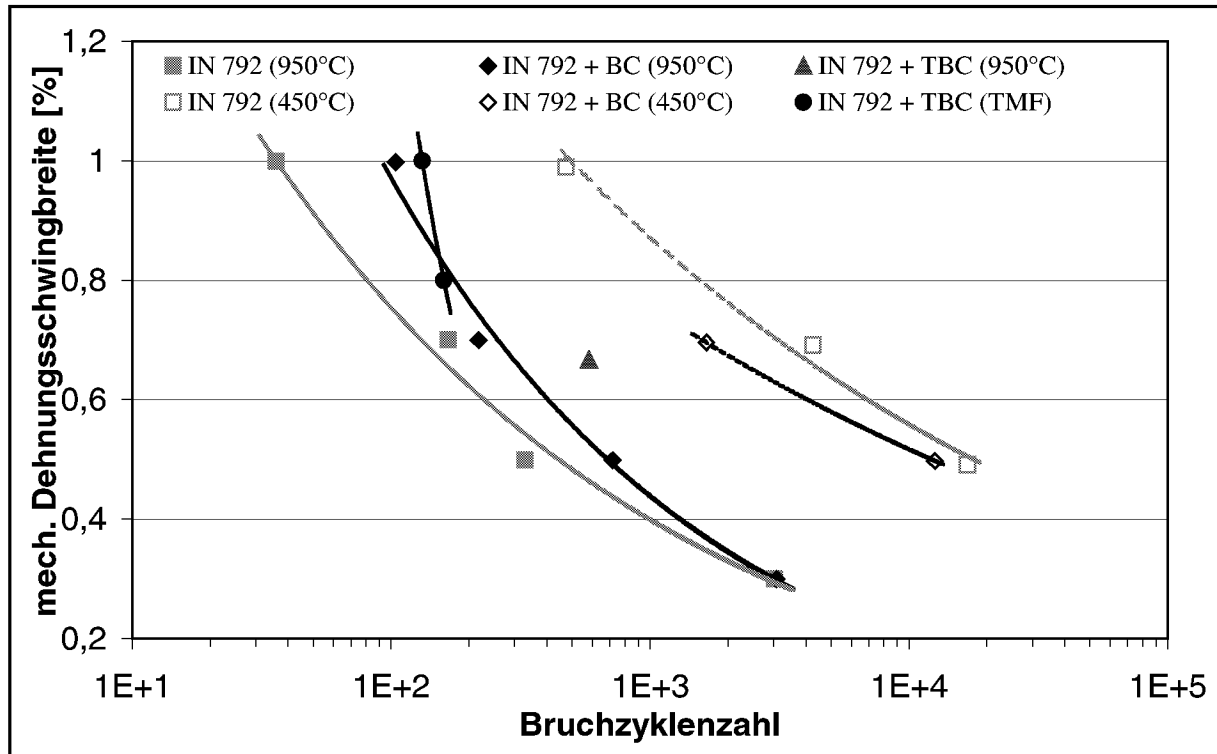


Abbildung 72: Mechanische Dehnungsschwingbreite über der Bruchzyklenzahl der TMF- und der isothermen LCF-Versuche an Proben aus IN 792 CC mit und ohne Beschichtung

Die Bruchzyklenzahlen unter TMF-Belastung liegen für mit Wärmedämmschicht beschichtete Proben aus CMSX-4 um einen Faktor 2 bis 5 über denen der Proben aus IN 792 CC mit Wärmedämmschicht. Während die Proben aus IN 792 CC mit Wärmedämmschicht bei gleichen mechanischen Dehnungsschwingbreiten unter TMF-Belastung etwa die gleiche Anzahl an Zyklen erträgt wie unter LCF-Belastung bei 950°C, liegen die Bruchzyklenzahlen der TMF-Versuche an CMSX-4 mit Wärmedämmschicht deutlich unter denen der LCF-Versuche an Proben mit und ohne Beschichtung.

Die Bruchzyklenzahl im TMF-Versuch der voroxidierten Probe aus CMSX-4 mit Wärmedämmschichtsystem ist um das fünffache kleiner als diejenige von CMSX-4 mit Wärmedämmschicht ohne Voroxidation bei gleichen mechanischen Dehnungsschwingbreiten.

Eine schematische Auftragung der Einflüsse der unterschiedlichen Beschichtungen aus den Ergebnissen der isothermen LCF-Versuche und der Auswirkung der Belastung im TMF-Versuch auf die Bruchzyklenzahl ist ausgehend von LCF-Versuchen an unbeschichtetem Grundwerkstoff in Abbildung 73 dargestellt.

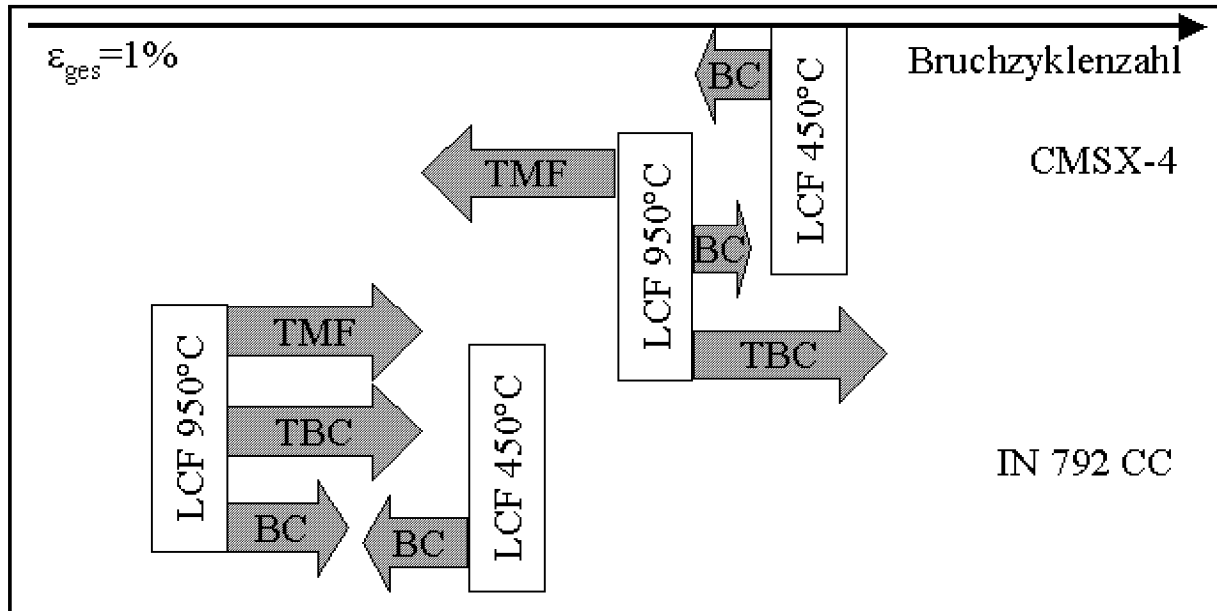


Abbildung 73: Schematische Darstellung der Einflussgrößen auf die Bruchzyklenzahl

5.1.3 Darstellung der Schädigung

Zunächst sollen die Schädigungen von Grundwerkstoff und Korrosionsschutzschicht unter LCF-Belastung bei 450 und 950°C und dann die Schädigung in TMF-Versuchen dargestellt werden. Dann folgt die Untersuchung der Schädigungen der Wärmedämmschichten nach LCF-Belastung bei 950°C und TMF-Belastung. Die In-situ-Beobachtung der Schädigung des Wärmedämmschichtsystems im TMF-Versuch durch die Schallemissionsanalyse und die Berechnungen der Spannungen in der Wärmedämmschicht mit der Finite-Elemente-Methode werden anschließend dargestellt.

5.1.3.1 Schädigung der Grundwerkstoffe und der Korrosionsschutzschicht

Weder die beiden Grundwerkstoffe noch die Korrosionsschutzschicht weisen nach LCF-Belastung bei 450°C eine signifikante Oxidschicht auf.

Die Risse in den Grundwerkstoffen und in der Korrosionsschutzschicht sind sehr fein und verlaufen senkrecht zur Belastungsrichtung. In Abbildung 74 sind Risse in den Werkstoffen CMSX-4 und IN 792 CC nach LCF-Belastung bei 450°C dargestellt.

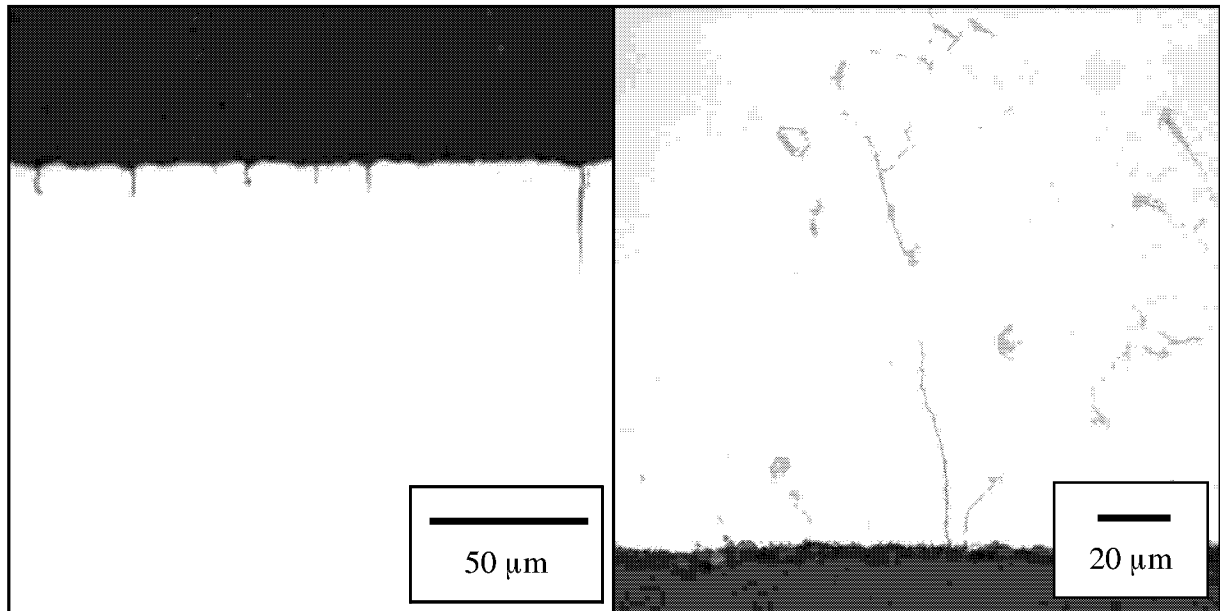


Abbildung 74: Risse in den Grundwerkstoffen der Proben aus CMSX-4 und IN 792 CC nach LCF-Belastung bei 450°C; CMSX-4: $\Delta\epsilon_{\text{ges}}=1,24\%$, $N_B=2500$ Zyklen (links), IN 792 CC: $\Delta\epsilon_{\text{ges}}=0,99\%$, $N_B=474$ Zyklen (rechts)

In den beschichteten Proben beider Werkstoffe sind nach LCF- Belastung bei 450°C nur in der Korrosionsschutzschicht erkennbare Risse entstanden, die sich bevorzugt an den Tälern der rauen Oberfläche der Beschichtung befinden. Die unbeschichtete Probeninnenseite der beschichteten Hohlproben beider Werkstoffe ist rissfrei.

In der Korrosionsschutzschicht der Proben aus IN 792 CC sind neben dem Bruch nur wenige Risse entstanden. Bei mit Korrosionsschutzschicht beschichteten Proben aus CMSX-4 zeigen sich bei kleiner Dehnungsschwingbreite mehr und längere Risse in der Korrosionsschutzschicht als bei großer Dehnungsschwingbreite. Längere Risse in der Korrosionsschutzschicht wachsen gerade, ohne Richtungswechsel durch die Grenzfläche zwischen Grundwerkstoff und Korrosionsschutzschicht in den Grundwerkstoff hinein. In Abbildung 75 sind Risse in der Korrosionsschutzschicht auf beiden Werkstoffen nach LCF-Belastung bei 450°C dargestellt.

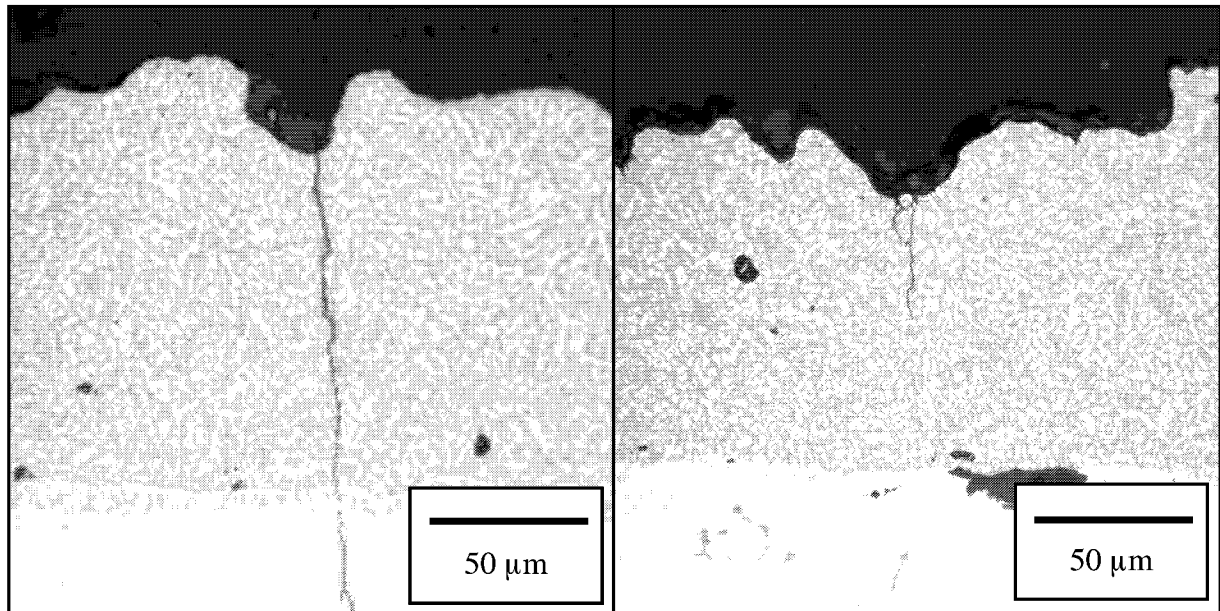


Abbildung 75: Risse in der Korrosionsschutzschicht auf Proben aus CMSX-4 und IN 792 CC nach LCF-Belastung bei 450°C; CMSX-4: $\Delta\epsilon_{\text{ges}}=0,99\%$, $N_B=4321$ Zyklen (links), IN 792 CC: $\Delta\epsilon_{\text{ges}}=0,7\%$, $N_B=1652$ Zyklen (rechts)

Nach den LCF-Versuchen bei 950°C hat sich, sowohl auf den Oberflächen beider Grundwerkstoffe als auch auf der Korrosionsschutzschicht, eine gleichmäßige Oxidschicht gebildet. Nach langen Versuchsdauern wird an Rissen in CMSX-4 eine starke Oxidation festgestellt, wie sie in Abbildung 76 an einem Riss auf der Innenseite einer Hohlprobe mit Wärmedämmschichtsystem dargestellt ist.

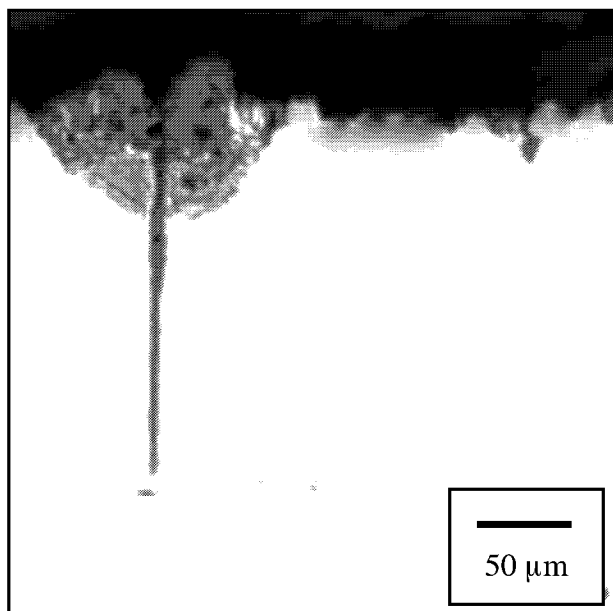


Abbildung 76: Oxidation von CMSX-4 an einem Riss auf der Innenseite einer Probe mit Wärmedämmschichtsystem nach LCF-Belastung bei 950°C; $\Delta\epsilon_{\text{ges}}=0,96\%$, $N_B=64664$ Zyklen

Die Risse in beiden Grundwerkstoffen und in der Korrosionsschutzschicht verlaufen zunächst senkrecht zur Belastungsrichtung. Im Gegensatz zu Rissen im einkristallinen Werkstoff CMSX-4 verzweigen im polykristallinen Werkstoff IN 792 CC schon kleine Risse. In CMSX-4 unter LCF-Belastung bei 950°C werden nur an großen Rissen Verzweigungen oder Richtungswechsel festgestellt. In Abbildung 77 sind Risse in den beiden Grundwerkstoffen nach LCF-Versuchen bei 950°C dargestellt.

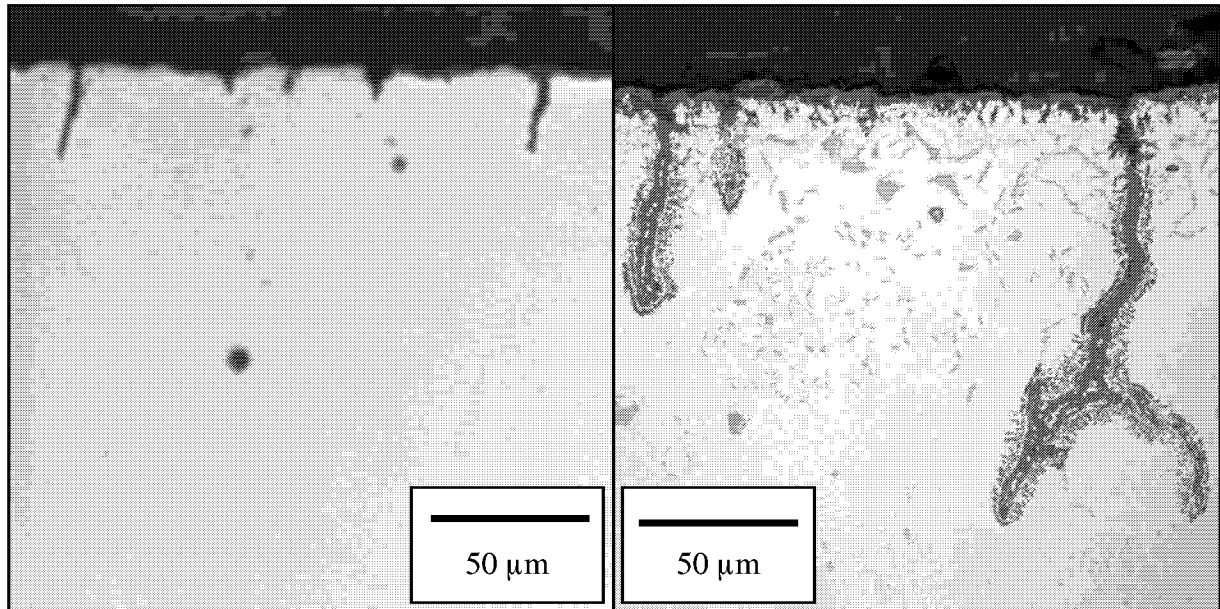


Abbildung 77: Anrisse in den Grundwerkstoffen der Proben aus CMSX-4 und IN 792 CC nach LCF-Belastung bei 950°C; CMSX-4: $\Delta\epsilon_{\text{ges}}=0,70\%$, $N_B=13420$ Zyklen (links), IN 792 CC: $\Delta\epsilon_{\text{ges}}=0,50\%$, $N_B=330$ Zyklen (rechts)

Die Anzahl der Risse, sowohl in beiden Grundwerkstoffen als auch in der Korrosionsschutzschicht, ist nach LCF-Versuchen bei 950°C deutlich größer als bei Versuchen bei 450°C.

Risse in der Korrosionsschutzschicht der beschichteten Proben, die vorwiegend an Tälern der rauen Beschichtungsoberfläche entstanden sind, sind nach LCF-Belastung bei 950°C mit kleineren Dehnungsschwingbreiten durchschnittlich länger als nach Versuchen mit großen Dehnungsschwingbreiten. Die Anzahl und die Länge der Anrisse in der Korrosionsschutzschicht auf CMSX-4 mit Wärmedämmschichtsystem sind größer als in der Korrosionsschutzschicht der Proben ohne Wärmedämmschicht. Wie auf den Proben ohne Wärmedämmschicht nimmt die Länge der Risse in der Korrosionsschutzschicht nach LCF-Belastung bei 950°C mit kleineren Dehnungsschwingbreiten zu. Lange Risse, die von der Korrosionsschutzschicht auf CMSX-4 in den Grundwerkstoff gewachsen sind, werden an der Grenzfläche zwischen Grundwerkstoff und Korrosionsschutzschicht häufig in einen Rissverlauf parallel zur Grenzfläche umgelenkt. Aus dem parallelen Riss können sich dann mehrere Risse senkrecht in den Grundwerkstoff fortsetzen. In Abbildung 78 sind solche Risse in der Korrosionsschutzschicht auf CMSX-4 und ein Riss in der Korrosionsschutzschicht auf IN 792 CC nach LCF-Belastung bei 950°C dargestellt.

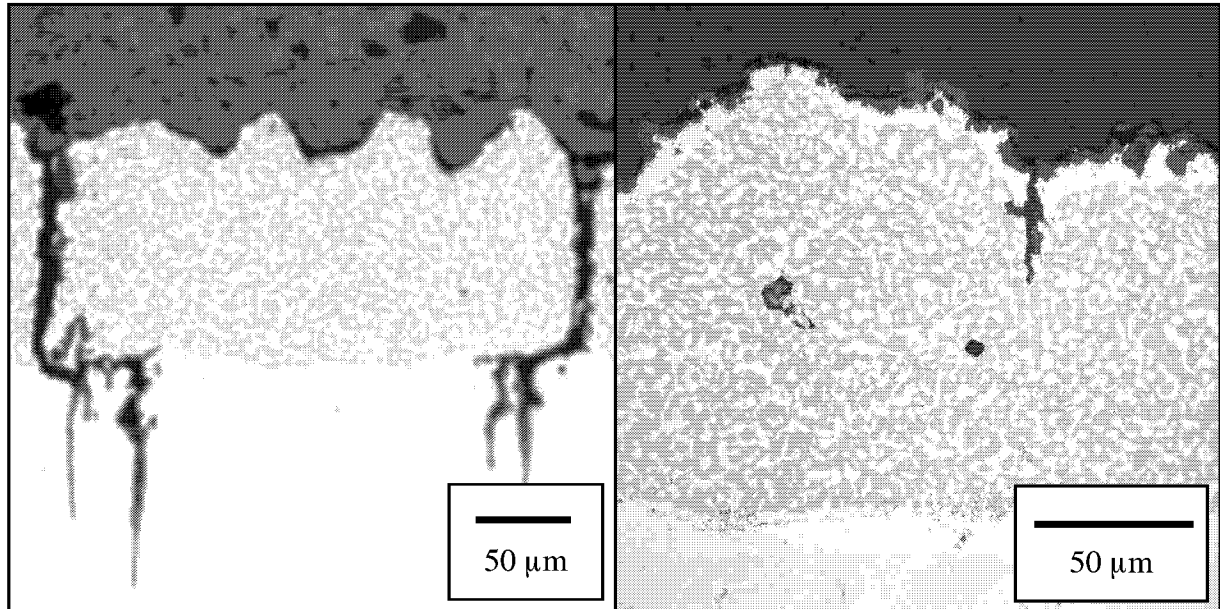


Abbildung 78: Risse in der Korrosionsschutzschicht auf Proben aus CMSX-4 und IN 792 CC nach LCF-Belastung bei 950°C; CMSX-4: $\Delta\epsilon_{\text{ges}}=0,96\%$, $N_B=64664$ (links), IN 792 CC: $\Delta\epsilon_{\text{ges}}=0,50\%$, $N_B=718$ Zyklen (rechts)

Nach TMF-Versuchen zwischen 450 und 950°C sind, sowohl die beiden Grundwerkstoffe als auch die Korrosionsschutzschicht, mit einer sehr dünnen Oxidschicht bedeckt.

Die Risse im Grundwerkstoff auf der Probeninnenseite der Hohlproben aus CMSX-4 verlaufen zunächst senkrecht zur Belastungsrichtung. Längere Risse können verzweigen und die Richtung wechseln. Nach TMF-Versuchen mit kleinen mechanischen Dehnungsschwingbreiten sind die Risse schmal und durchschnittlich länger als nach TMF-Versuchen mit großen mechanischen Dehnungsschwingbreiten, die kurz und weit geöffnet sind. In Abbildung 79 sind Risse im Grundwerkstoff CMSX-4 auf der Probeninnenseite nach TMF-Versuchen mit kleinen und mit großen mechanischen Dehnungsschwingbreiten dargestellt.

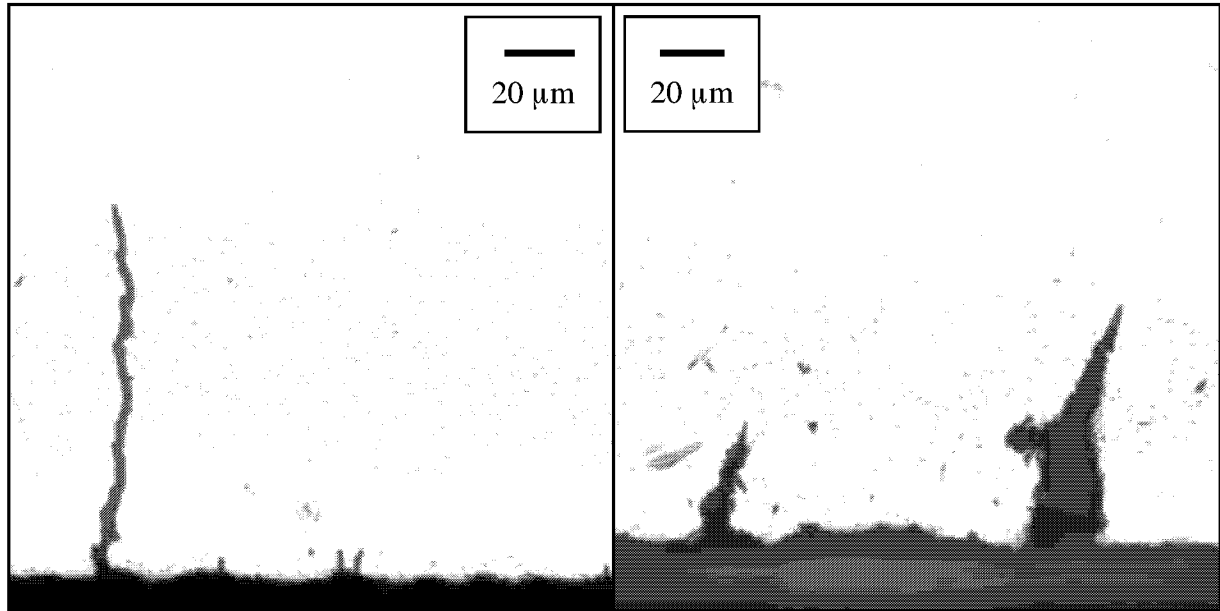


Abbildung 79: Risse im Grundwerkstoff CMSX-4 auf der Probeninnenseite nach TMF-Belastung mit kleinen und mit großen mechanischen Dehnungsschwingbreiten; $\Delta\epsilon_{\text{mech}}=0,84\%$, $N_B=303$ Zyklen (links), $\Delta\epsilon_{\text{mech}}=1,35\%$, $N_B=62$ Zyklen (rechts)

Die Risse in der Korrosionsschutzschicht auf CMSX-4 sind nach TMF-Belastung im Vergleich zu den Rissen im Grundwerkstoff auf der Probeninnenseite kurz. Die Rissflanken sind oxidiert und wölben sich auf. Der Rissgrund ist abgerundet.

Die Proben aus IN 792 CC sind am Rand der Messlänge gebrochen. Die Mitte der Messlänge hat im Durchmesser zugenommen, die beiden Ränder sind eingeschnürt. In der Messlänge sind der Grundwerkstoff und die Korrosionsschutzschicht anrissfrei.

Im Gegensatz zu den nicht voroxidierten Proben verlaufen Risse in der Korrosionsschutzschicht der voroxidierten Probe aus CMSX-4, die mit einer etwa $30\text{ }\mu\text{m}$ dicken Oxidschicht bedeckt und bis zu $100\text{ }\mu\text{m}$ tief sichtbar an der aluminiumreichen β -Phase verarmt ist, senkrecht zur Belastungsrichtung durch die Schicht und in den Grundwerkstoff. Im Grundwerkstoff an der Innenseite dieser voroxidierten Probe sind keine Risse entstanden.

In Abbildung 80 sind Risse in der Korrosionsschutzschicht auf CMSX-4 ohne und mit Voroxidation dargestellt.

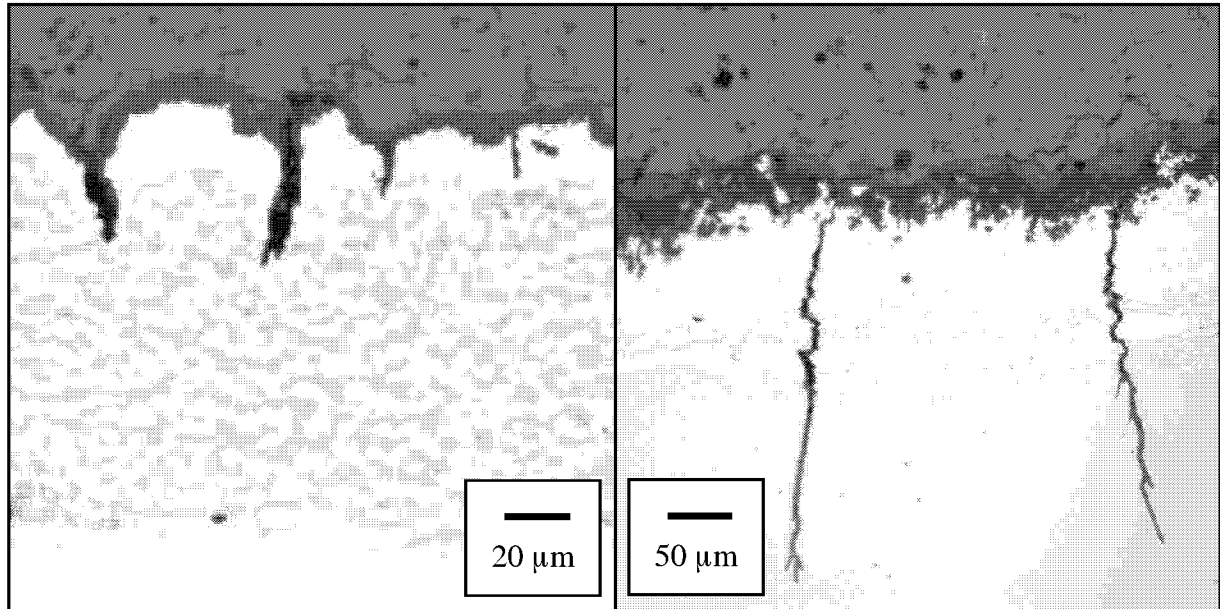


Abbildung 80: Risse in der Korrosionsschutzschicht auf Proben aus CMSX-4 nach einem TMF-Versuch; ohne Voroxidation: $\Delta\epsilon_{\text{mech}}=0,81\%$, $N_B=564$ Zyklen, (links), mit Voroxidation: $\Delta\epsilon_{\text{mech}}=0,75\%$, $N_B=196$ Zyklen (rechts)

Die Risse in der Korrosionsschutzschicht nach den verschiedenen Belastungen, im LCF-Versuche bei 450 und 950°C sowie im TMF-Versuch zwischen diesen Temperaturen, haben eine unterschiedliche Gestalt. Risse in der Korrosionsschutzschicht, die nach LCF-Belastung bei 450°C entstanden sind, verlaufen schmal und gerade, die Risse nach LCF-Belastung bei 950°C sind oxidiert und breit. Die Risse in der Beschichtung der Proben nach TMF-Versuchen sind an den Rissflanken gewölbt. Daher sind Aufnahmen mit dem Rasterelektronen-Mikroskop von den Risspitzen in der Korrosionsschutzschicht gemacht worden, die in Abbildung 81 für die LCF-Belastung bei 450 und 950°C und in Abbildung 82 für die TMF-Versuche dargestellt sind.

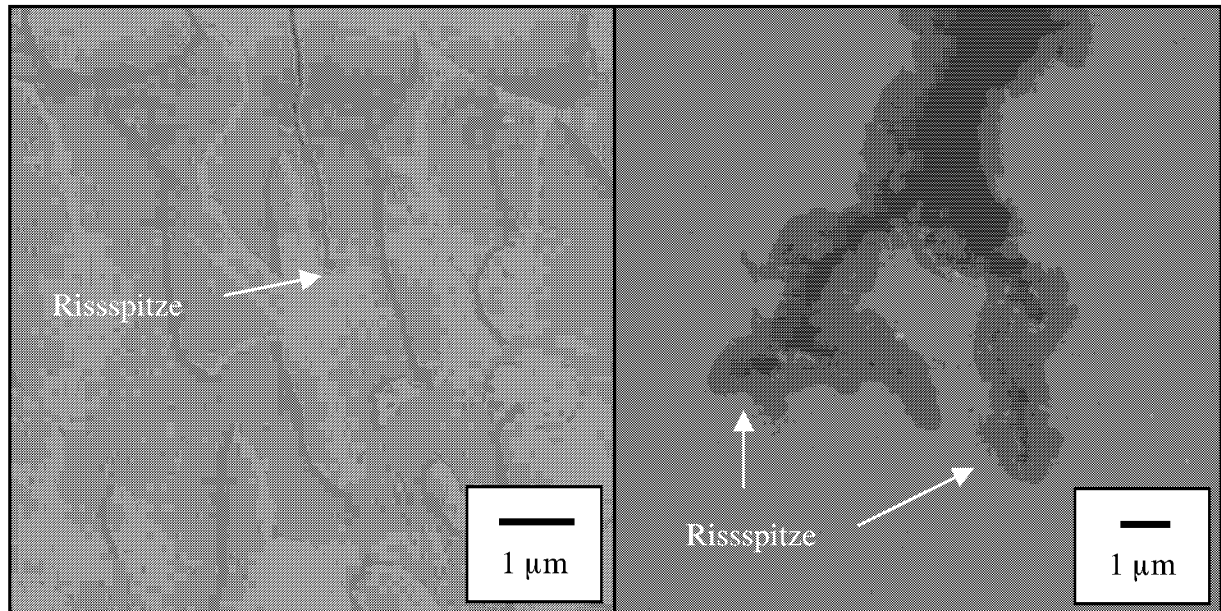


Abbildung 81: Risspitze in der Korrosionsschutzschicht auf CMSX-4 nach LCF-Belastung bei 450 und 950°C; 450°C, $\Delta\epsilon_{\text{ges}}=0,99\%$, $N_B=4321$ Zyklen (links), 950°C, $\Delta\epsilon_{\text{ges}}=0,98\%$, $N_B=2460$ Zyklen (rechts), REM, Sekundär-Elektronen

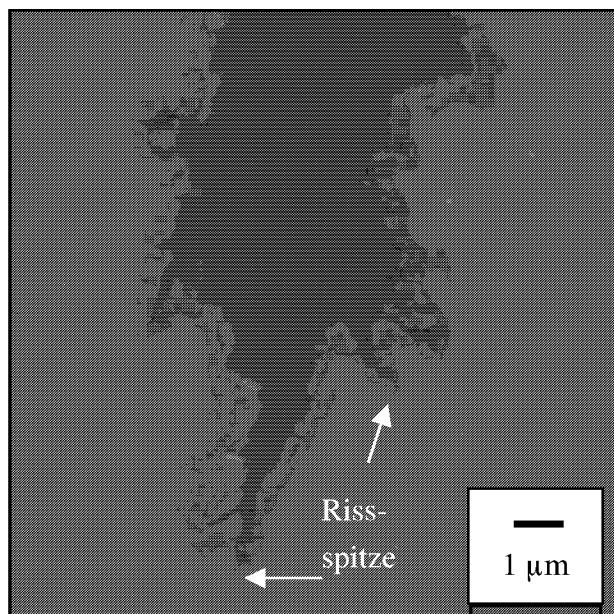


Abbildung 82: Risspitze in der Korrosionsschutzschicht auf CMSX-4 mit Wärmedämmschichtsystem nach TMF-Belastung; $\Delta\epsilon_{\text{mech}}=0,78\%$, $N_B=794$ Zyklen, REM, Sekundär-Elektronen

Während der Riss in der Korrosionsschutzschicht nach LCF-Belastung bei 450°C ohne sichtbare Oxidation bevorzugt in der β -Phase des Werkstoffs verläuft, sind die Flanken des Risses nach LCF-Belastung bei 950°C vollständig von einer Oxidschicht bedeckt. Eine scharfe Risspitze ohne Oxidationsbelegung ist nicht festzustellen. Der Riss in der Korrosi-

onsschutzschicht nach TMF-Belastung ist ebenfalls von einer Oxidschicht umgeben, allerdings liegen die Rissspitzen nicht in der Oxidschicht, sondern vor der Oxidationsfront.

Auch die Risse im Grundwerkstoff CMSX-4 unterschieden sich bei unterschiedlicher Belastung im LCF-Versuch bei 950°C und im TMF-Versuch. In Abbildung 83 sind Rissspitzen von Rissen im Grundwerkstoff CMSX-4 für die beiden Versuchstypen als Aufnahmen des Rasterelektronenmikroskops dargestellt.

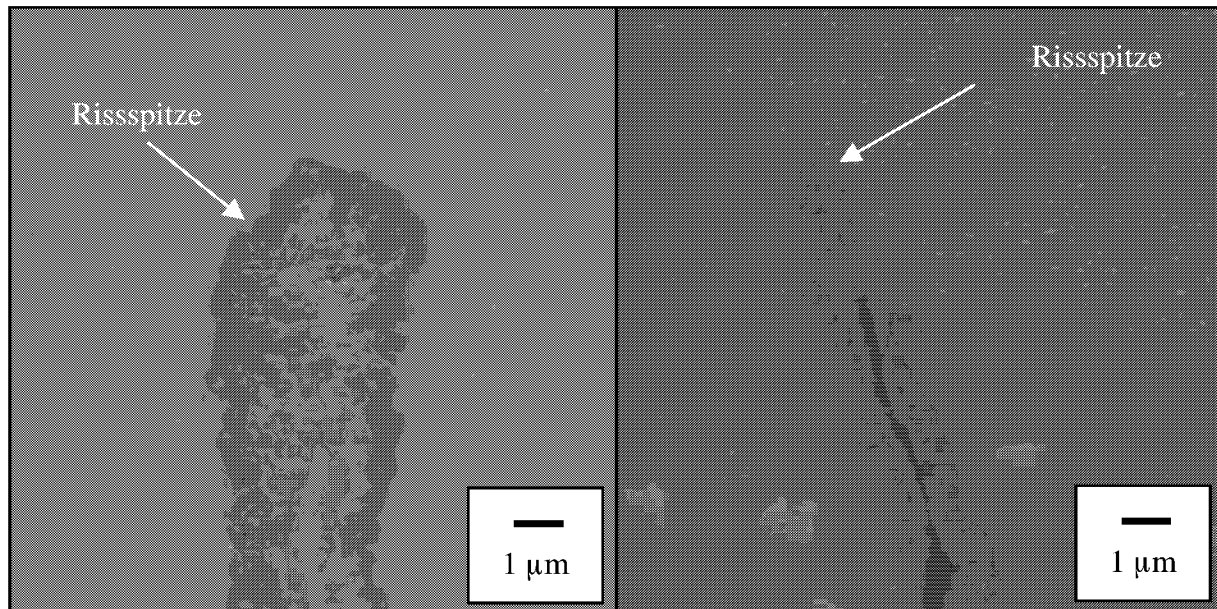


Abbildung 83: Rissspitze im Grundwerkstoff CMSX-4 nach LCF-Belastung bei 950°C und TMF-Belastung; LCF: 950°C, $\Delta\epsilon_{\text{ges}}=0,98\%$, $N_B=2460$ Zyklen (links), TMF: $\Delta\epsilon_{\text{mech}}=0,78\%$, $N_B=794$ Zyklen (rechts), REM, Sekundär-Elektron

Auch in der Untersuchung der Rissspitzen im Grundwerkstoff CMSX-4 zeigt sich ein Unterschied der Schädigung unter den verschiedenen Belastungen im LCF- und TMF-Versuch. Die Risse nach LCF-Belastung bei 950°C sind mit Oxid gefüllt, so dass keine scharfe Rissspitze ausgemacht werden kann. Im Gegensatz dazu liegt die Rissspitze im Grundwerkstoff nach TMF-Belastung vor der Oxidationsfront.

5.1.3.2 Schädigung der Wärmedämmschicht

An keiner der Proben mit Wärmedämmschichtsystem ist es unter LCF-Belastung bei 950°C zum Abplatzen der Wärmedämmschicht gekommen.

In der Oxidschicht der Proben aus CMSX-4 befinden sich parallel zur Belastungsrichtung verlaufende kurze Risse. Diese Risse liegen in den Tälern des Rauigkeitsprofils der Korrosionsschutzschicht. Auf den Erhebungen des Profils zwischen den Rissen ist die Oxidschicht nicht geschädigt. Die Länge und Anzahl dieser Risse ist nach LCF-Versuchen mit kleinen Dehnungsschwingbreiten größer als nach Versuchen mit großer Dehnungsschwingbreite. Die Risse in der Oxidschicht sind in Abbildung 84 dargestellt. Die Doppelpfeile kennzeichnen die laterale Ausbreitung der Risse.

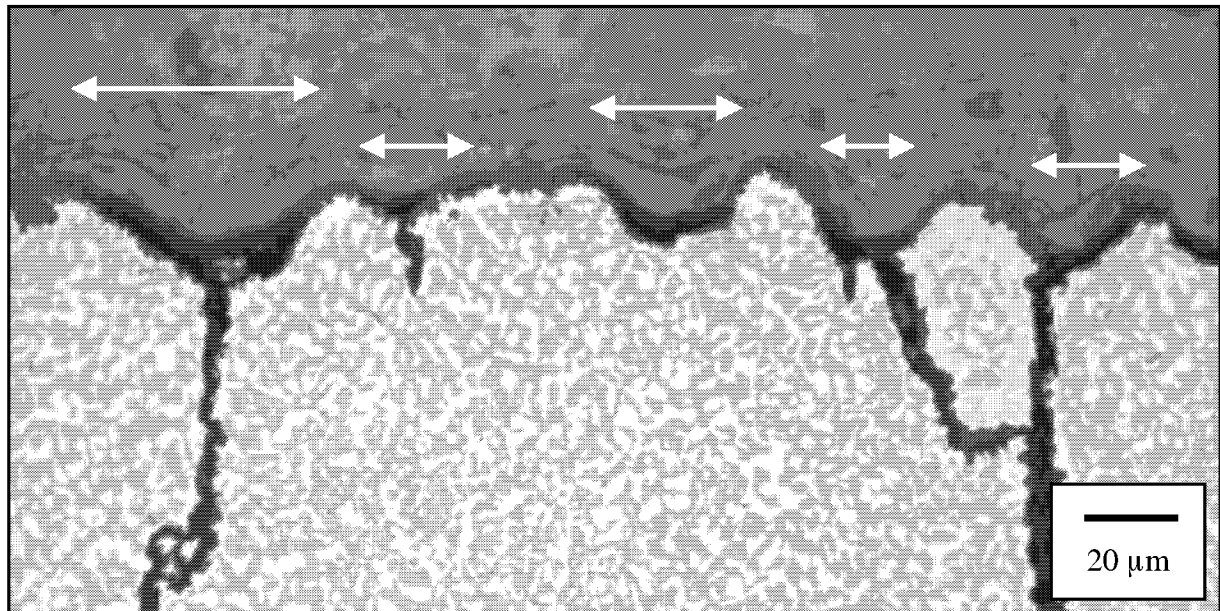


Abbildung 84: Laterale Risse in der Oxidschicht auf Proben aus CMSX-4 nach LCF-Versuchen bei 950°C; $\Delta\epsilon_{\text{ges}}=0,96\%$, $N_B=64664$ Zyklen

In der Wärmedämmschicht auf Proben beider Grundwerkstoffe sind nach LCF-Belastung bei 950°C senkrecht zur Belastungsrichtung verlaufende Risse entstanden, wie sie für Proben aus CMSX-4 und IN 792 CC in Abbildung 85 dargestellt sind.

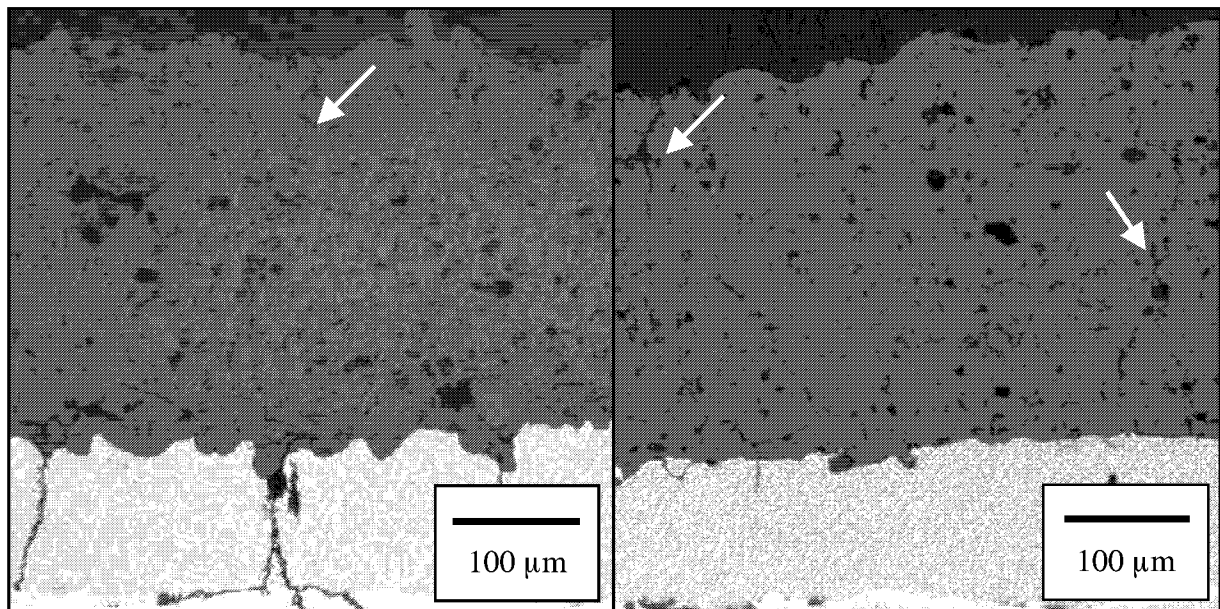


Abbildung 85: Senkrechte Risse in der Wärmedämmschicht auf Probe aus CMSX-4 und IN 792 CC nach LCF-Versuchen bei 950°C; CMSX-4, $\Delta\epsilon_{\text{ges}}=1,21\%$, $N_B=3613$ Zyklen (links), IN 792 CC, $\Delta\epsilon_{\text{ges}}=0,67\%$, $N_B=582$ Zyklen (rechts)

Nach TMF-Versuchen ist die Wärmedämmschicht auf großen Teilen der Messlänge durch parallel zur Belastungsrichtung verlaufende Risse delaminiert. Während die abgeplatzte

Wärmedämmschicht nach TMF-Versuchen mit großer mechanischer Dehnungsschwingbreite teilweise von der Probe abgefallen ist, befindet sich die Wärmedämmschicht nach Versuchen mit kleiner mechanischer Dehnungsschwingbreite noch vollständig auf der Probe, obwohl sie von einem lateralen Riss getrennt ist. Ansichten der Proben mit unterschiedlichen mechanischen Dehnungsschwingbreiten nach Versuchsende sind in Abbildung 86 dargestellt.

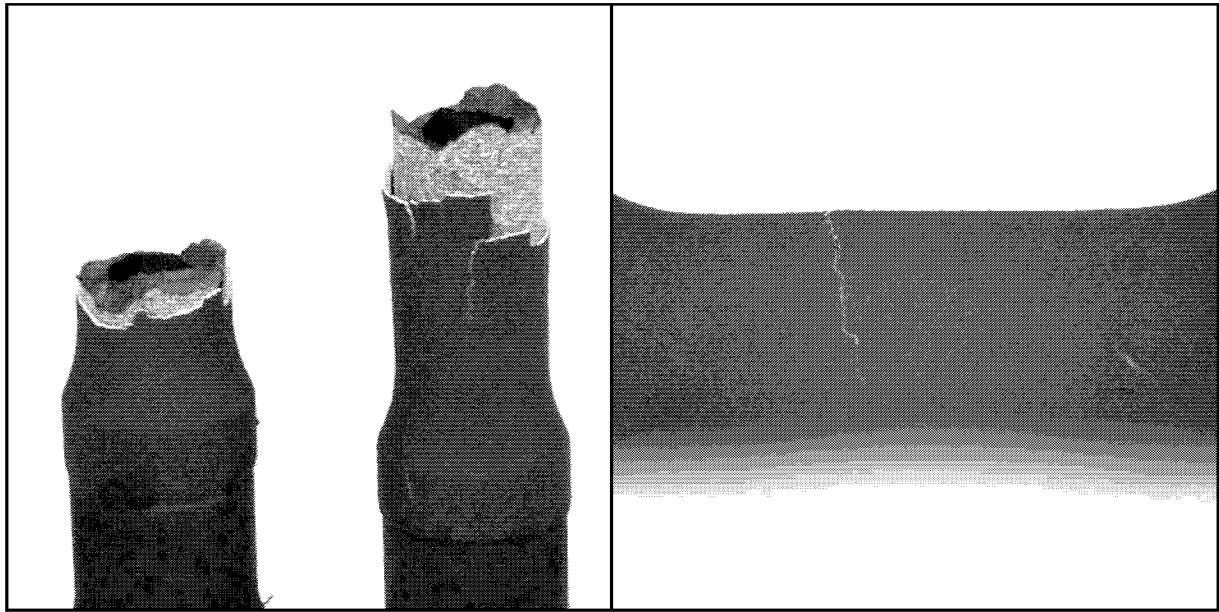


Abbildung 86: Ansichten von Proben aus CMSX-4 mit Wärmedämmschichtsystem nach TMF-Belastung mit großen und kleinen mechanischen Dehnungsschwingbreiten; $\Delta\epsilon_{\text{mech}}=1,18\%$, $N_B=169$ Zyklen (links), $\Delta\epsilon_{\text{mech}}=0,81\%$, $N_B=564$ Zyklen (rechts)

Nach allen TMF-Versuchen an nicht voroxidierten Proben liegt der Rissverlauf dieser lateralen Risse teils in der Wärmedämmschicht, teils in der Oxidschicht an der Grenzfläche zur Korrosionsschutzschicht. In Proben aus Versuchen mit großer mechanischer Dehnungsschwingbreite verläuft der Riss vorwiegend in der Wärmedämmschicht, etwa 10 bis 20 μm von der Grenzfläche entfernt. Nach kleinen mechanischen Dehnungsschwingbreiten liegt der laterale Rissverlauf näher an der Grenzfläche und verläuft häufiger in der Oxidschicht. In Abbildung 87 ist der Verlauf des Delaminationsrisses an der Grenzfläche bei großen und kleinen mechanischen Dehnungsschwingbreiten dargestellt.

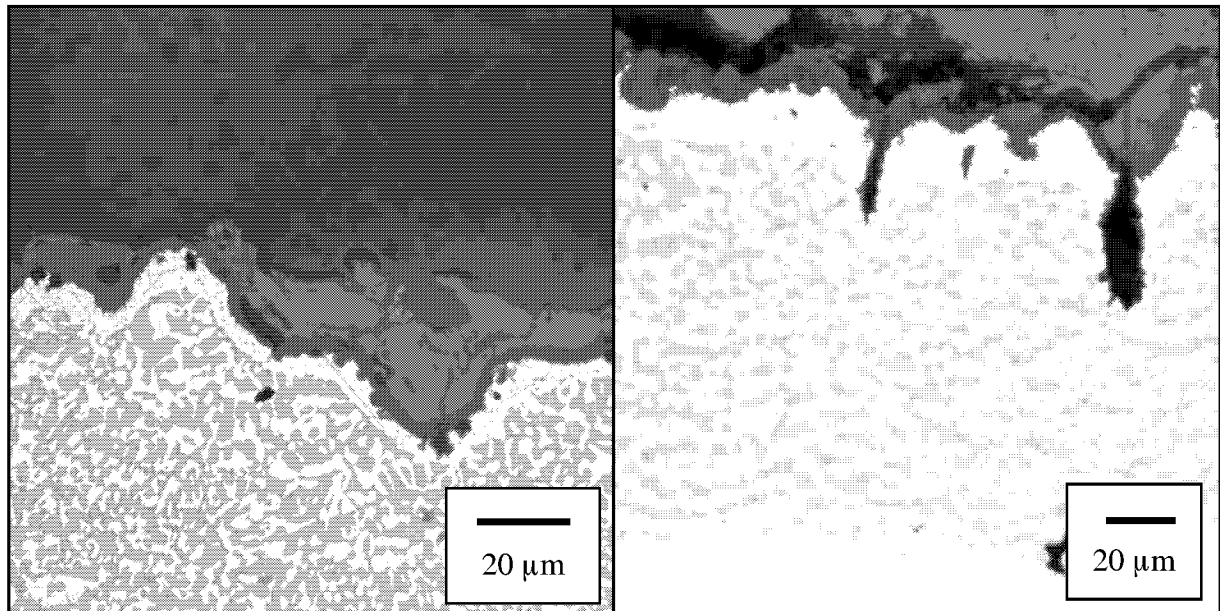


Abbildung 87: Laterale Risse in der Wärmedämmschicht und der Oxidschicht von Proben aus CMSX-4 nach TMF-Versuchen; $\Delta\epsilon_{\text{mech}}=1,15\%$, $N=100$ Zyklen (links), $\Delta\epsilon_{\text{mech}}=0,81\%$, $N_B=564$ Zyklen (rechts)

An der Grenzfläche der voroxidierten Probe, die bei einer kleinen mechanischen Dehnungsschwingbreite ($\Delta\epsilon_{\text{mech}}=0,75\%$) untersucht worden ist, verläuft der laterale Riss vorwiegend in der Oxidschicht, wie es in Abbildung 88 dargestellt ist.

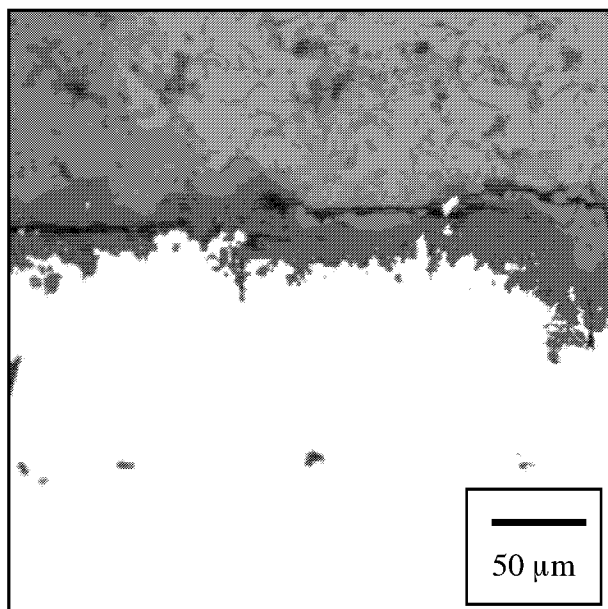


Abbildung 88 Laterale Risse in der Oxidschicht und der Wärmedämmschicht der voroxidierten Probe aus CMSX-4 nach einem TMF-Versuch; $\Delta\epsilon_{\text{mech}}=0,75\%$, $N_B=196$ Zyklen

In der Wärmedämmschicht befinden sich sowohl in delaminierten Teilen der Messlänge, die von einem lateral verlaufenden Riss abgetrennt sind, als auch in den haftenden Teilen der

Messlänge senkrechte Risse. In den nicht delaminierten, noch haftenden Teilen der Wärmedämmschicht enden diese senkrechten Risse etwa 20 μm vor der Grenzfläche. Nach Versuchen mit großer mechanischer Dehnungsschwingbreite können diese Risse in einen Verlauf parallel zur Belastungsrichtung übergehen. Senkrechte Risse in der Wärmedämmschicht auf Proben aus CMSX-4 mit großen und kleinen mechanischen Dehnungsschwingbreiten sind in Abbildung 89 dargestellt.

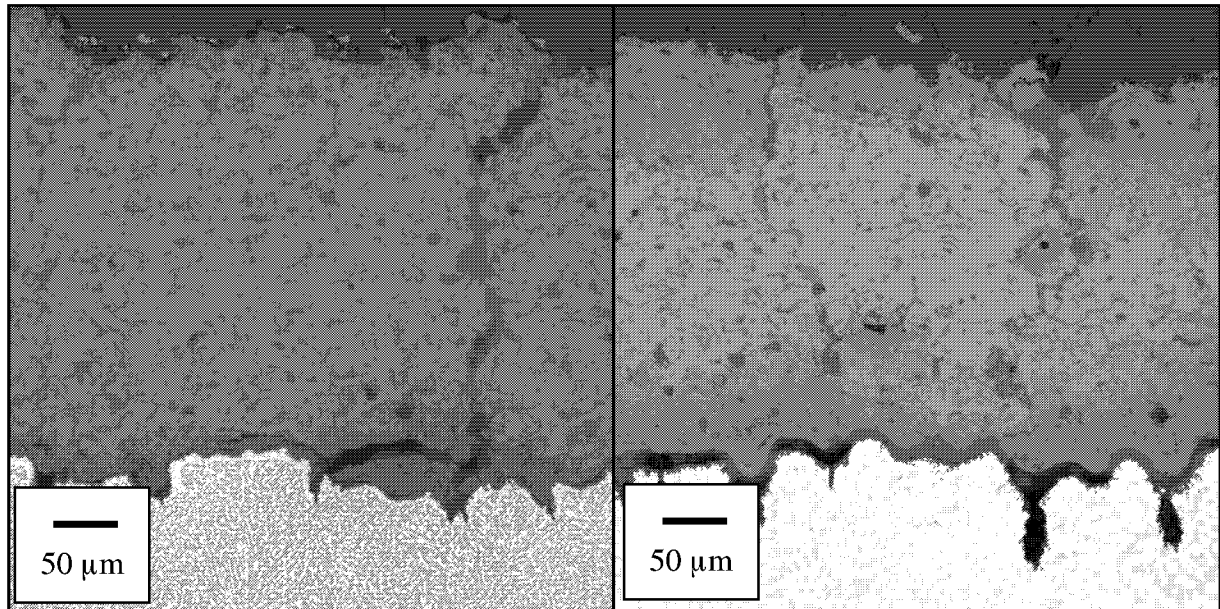


Abbildung 89: Senkrechte Risse in der Wärmedämmschicht der Proben aus CMSX-4 nach TMF-Belastung; $\Delta\epsilon_{\text{mech}}=1,19\%$, $N_B=65$ Zyklen (links), $\Delta\epsilon_{\text{mech}}=0,78\%$, $N_B=794$ Zyklen (rechts)

Zur Untersuchung der Schädigungsentwicklung in der Wärmedämmschicht mit der Anzahl der Zyklen sind TMF-Versuche mit großer mechanischer Dehnungsschwingbreite vor Eintreten des Bruchs nach 10, 50 und 100 Zyklen abgebrochen worden. Nach 10 und 50 Zyklen kann keine Schädigung in der Form von senkrecht oder parallel zur Belastungsrichtung verlaufenden Rissen in der Wärmedämmschicht oder der Oxidschicht festgestellt werden. Die Wärmedämmschicht auf der nach 100 Zyklen abgebrochenen Probe ist großflächig delaminiert und teilweise von der Probe abgefallen, ohne dass der Grundwerkstoff gebrochen ist. Der laterale Riss verläuft, wie bei den gebrochenen Proben nach TMF-Versuchen mit großer mechanischer Dehnungsschwingbreite, oberhalb der Grenzfläche in der Wärmedämmschicht. Eine Übersicht der delaminierten Wärmedämmschicht ist in Abbildung 90 dargestellt.

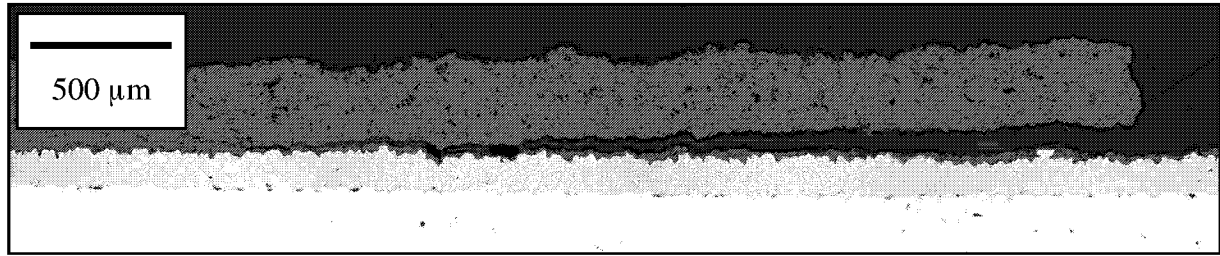


Abbildung 90: Übersicht über die delaminierte Wärmedämmschicht auf einer Probe aus CMSX-4 nach 100 Zyklen TMF-Versuch; $\Delta\epsilon_{\text{mech}}=1,15\%$, $N=100$ Zyklen

5.1.3.3 Schallemissionsanalyse

Die Schallemissionsanalyse bietet die Möglichkeit, den Verlauf der Schädigung der Wärmedämmschicht weiter zu untersuchen. Anhand der Schallemissionen einer Probe unter TMF-Belastung mit großen Dehnungsschwingbreiten werden einige charakteristische Ergebnisse der Schallemissionsanalyse des TMF-Versuchs aufgezeigt werden.

Die Anzahl der emittierten Schallsignale im Verlauf des TMF-Versuchs ist in Abbildung 91 dargestellt. Aus der Summe aller Signale pro Zyklus sind die Signale bei Temperaturen oberhalb und unterhalb von der Mitteltemperatur von 700°C unterschieden worden.

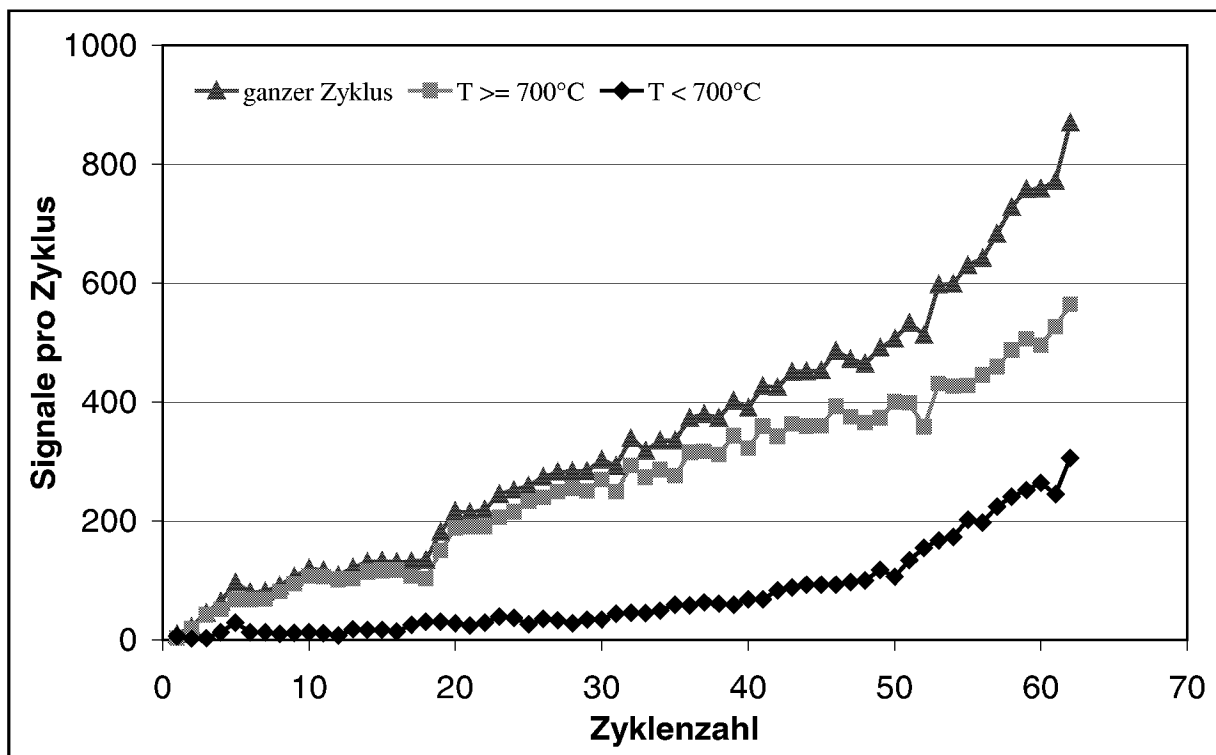


Abbildung 91: Schallsignale pro Zyklus aus der Messlänge der Probe aus CMSX-4 mit Wärmedämmschichtsystem im Verlauf des TMF-Versuchs; $\Delta\epsilon_{\text{mech}}=1,35\%$, $N_B=62$ Zyklen

Die Anzahl der Schallsignale nimmt im Verlauf des Versuchs zu. Der Hauptteil der Signale wird bei Temperaturen über 700°C emittiert.

Eine genauere Aufteilung der Signale innerhalb eines Zyklus ist in Abbildung 92 für vier Zyklen im Verlauf des gleichen TMF-Versuchs dargestellt.

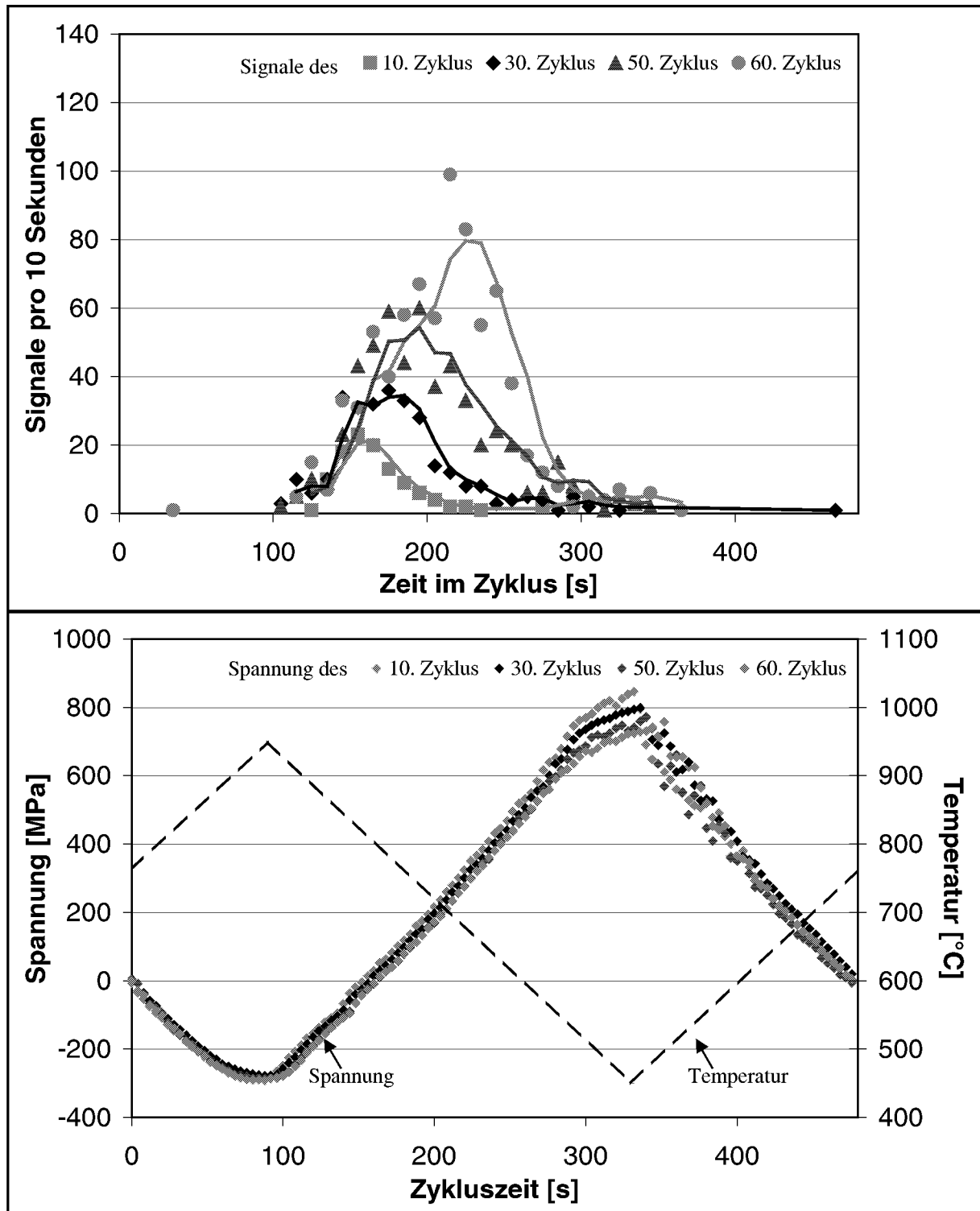


Abbildung 92: Schallemissionen pro 10 Sekunden aus der Messlänge für einige Zyklen im Verlauf des TMF-Versuchs; $\Delta\epsilon_{\text{mech}}=1,35\%$, $N_B=62$ Zyklen

Die jeweils in einem Zeitraum von 10 Sekunden aufgezeichneten Signale sind über der Zykluszeit aufgetragen. Zur Zuordnung der Belastungssituation ist der Temperatur- und der resultierende Spannungsverlauf des jeweiligen Zyklus in die Darstellung aufgenommen.

Die Schallsignale werden also vorwiegend in der Abkühlphase des Temperaturverlaufs im TMF-Versuch emittiert. Im Verlauf des Versuchs treten vermehrt Signale bei tieferen Temperaturen auf.

5.1.4 Finite-Elemente-Berechnung der Spannungen in der Wärmedämmschicht

In einem Finite-Elemente-Modell wurden für einen ringförmigen Querschnitt in der Messlänge der Hohlprobe Spannungsverteilungen durch das Finite-Elemente-Programm ABAQUS berechnet. Der Ring modelliert die Wandstärke der Probe mit Grundwerkstoff CMSX-4, der Korrosionsschutzschicht und der Wärmedämmschicht als Symmetriekörper. Es wurden axisymmetrische, ringförmige Elemente mit acht Knoten verwendet. Die Knoten hatten jeweils einen Freiheitsgrad für die radiale und axiale Verschiebung des Knotens, u_1 und u_2 . Ein Element mit Knoten ist in Abbildung 93 dargestellt.

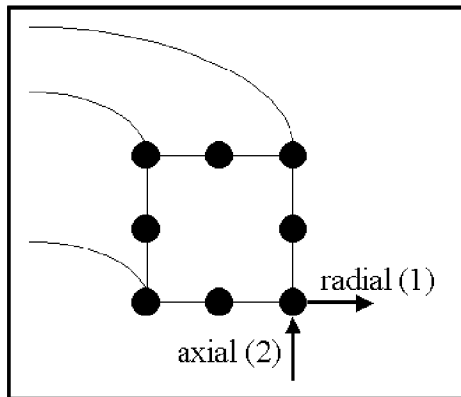


Abbildung 93: Axisymmetrisches Element mit Knoten und Freiheitsgraden der Verschiebung

Über die Wandstärke des Grundwerkstoffs sind 30 Elemente zwischen den Radien 3 und 5 mm verteilt. Die Korrosionsschutzschicht hat vier Elemente auf 150 μm und die Wärmedämmschicht 10 Elemente auf 300 μm , die in einer Reihe als 30 μm hohe Elemente angeordnet worden sind. Die Elemente sind in einem zylindrischen Koordinatensystem definiert worden. In Abbildung 94 ist das Elemente-Modell des Schichtverbunds mit den Koordinatenrichtungen dargestellt.

Die Materialeigenschaften der Werkstoffe wurden durch elastische Eigenschaften und Kriecheigenschaften sowie den thermischen Ausdehnungskoeffizienten zur Berücksichtigung der Eigenspannungen modelliert. Die als isotrop angesetzten Materialeigenschaften werden in den Tabellen A5 bis A7 im Anhang aufgeführt. Die Materialdaten basieren mit Ausnahme der in dieser Arbeit ermittelten Kriechdaten der Korrosionsschutzschicht auf Literaturdaten.

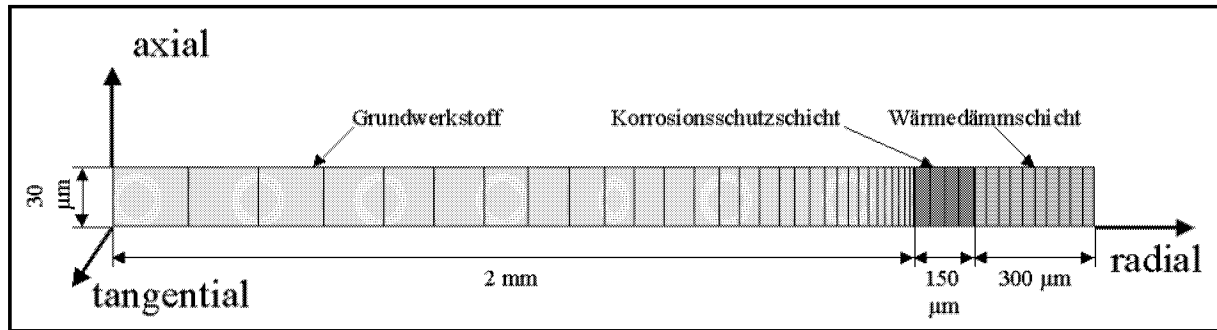


Abbildung 94: Elemente-Modell des Schichtverbunds

Zur Berücksichtigung der herstellungsbedingten Spannungen im Schichtsystem wurden die folgenden Annahmen getroffen:

1. Der Grundwerkstoff und die Korrosionsschutzschicht sind nach der Ausscheidungsglühung bei 870°C spannungsfrei und
2. die Wärmedämmschicht ist nach der Beschichtung bei 300°C spannungsfrei.

Weiterhin wurde angenommen, dass alle Komponenten des Schichtsystems stets die gleiche axiale Dehnung erfahren. Zur Simulation dieses Spannungszustands des Systems wurden Gruppen von Knoten an den axialen Symmetrieebenen im Modell definiert, die in Abbildung 95 dargestellt sind.

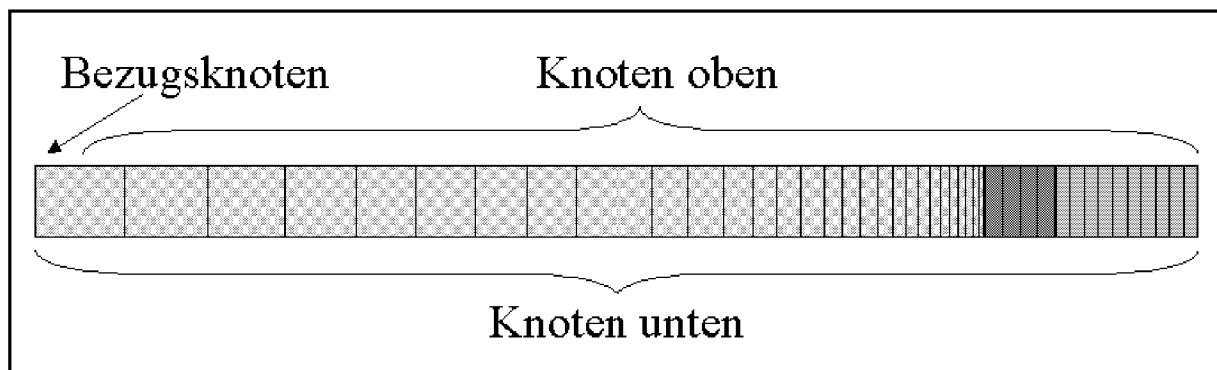


Abbildung 95: Gruppen von Knoten im Elemente Modell

Die Temperatur aller Knoten im Modell war zunächst 870°C. Die Positionen der Knoten der Gruppe „Knoten unten“ wurden in axialer Richtung festgesetzt. In der oberen Symmetrieebene wurden die axialen Positionen der Knoten der Gruppe „Knoten oben“ und des Knotens „Bezugsknoten“ so über eine Gleichung verknüpft, dass alle Knoten nur eine gleichmäßige axiale Verschiebung erfahren konnten und die obere und untere Knotenebene stets parallel blieben.

$$u_{2,\text{Bezugsknoten}} - u_{2,\text{Knoten oben}} = 0$$

Gleichung 34

Das Elastizitätsmodul der Wärmedämmschicht ist für den folgenden Berechnungsschritt auf 0 gesetzt worden. In diesem Berechnungsschritt, in dem die Temperatur aller Knoten gleichmäßig in vier Minuten auf 300°C gesenkt wurde, sind die visko-elastischen Materialeigenschaften

ten des Grundwerkstoffs und der Korrosionsschutzschicht berücksichtigt worden. Bei 300°C wurden die elastischen Eigenschaften der Wärmedämmschicht wieder aktiviert, die sich nun spannungsfrei auf den unter thermischen Spannungen stehenden metallischen Komponenten befand.

Unter den gleichen Randbedingungen für die Freiheitsgrade der Knotengruppen sind dann, ausgehend von dem Schichtsystem bei 300°C, für die beiden Starttemperaturen die Spannungsverteilungen in den Schichten unter Verwendung der elastischen Eigenschaften und der Kriecheigenschaften berechnet worden:

1. Die Spannungen bei der Starttemperatur des TMF-Versuchs wurden berechnet, indem die Temperatur aller Knoten gleichmäßig in drei Minuten auf 700°C erhöht worden ist.
2. Die Spannungen bei der Prüftemperatur der LCF-Versuche an Proben mit Wärmedämmschichtsystem sind berechnet worden, indem die Temperatur aller Knoten gleichmäßig in vier Minuten auf 950°C erhöht worden ist.

In diesen berechneten Zuständen wurden dann neue Randbedingungen der Knotengruppen definiert. Die axialen Positionen der Knoten der Gruppen „Knoten oben“ und „Bezugsknoten“ wurden übernommen und festgesetzt. Die axiale Position der Knotengruppe „Knoten unten“ wurde genutzt, die mechanischen Dehnungen im TMF- und LCF-Versuch zu simulieren. Dazu sind der Knotengruppe axiale Verschiebungen vorgegeben worden, die den gewünschten Dehnungen entsprachen. Die Temperaturen aller Knoten und die vorgegebene axiale Dehnung der Elemente sowie die Dauer des Berechnungsschritts sind in Tabelle 10 angegeben.

Schritt	LCF	TMF
Start	0%, 950°C, -	0%, 700°C, -
1	+0,5%, 950°C, 5 Sekunden	-0,25%, 950°C, 120 Sekunden
2	-0,5%, 950°C, 10 Sekunden	+0,25%, 450°C, 240 Sekunden
3	+0,5%, 950°C, 10 Sekunden	-0,25%, 950°C, 240 Sekunden

Tabelle 10: Dehnungen, Temperaturen und Dauer der Berechnungsschritte

Die in den Berechnungen nachempfundenen Belastungen entsprechen einem LCF-Versuch bei 950°C mit einer Periodendauer von 20 Sekunden, einer Dehnrates von 10^{-3} s^{-1} und einer Gesamtdehnungsschwingbreite von 1% sowie einem TMF-Versuch der Versuchsführung out-of-phase zwischen 450 und 950°C mit acht Minuten Periodendauer. Die mechanische Dehnungsschwingbreite aufgrund der thermischen Dehnung beträgt etwa 0,5%.

Der Spannungsverlauf in der Wärmedämmschicht in den Koordinatenrichtungen, radial, axial und tangential, ist in Abbildung 96 für den LCF-Versuch und in Abbildung 97 für den TMF-Versuch anhand der maximalen Spannungen, die stets an der Grenzfläche zur Korrosionsschutzschicht lagen, dargestellt. Für den LCF-Versuch sind die Spannungen über der Gesamtdehnung aufgetragen, für den TMF-Versuch über der Versuchstemperatur. Die Entwicklung der Spannungen vom Berechnungsschritt 1 auf 3 sind durch Pfeile eingetragen.

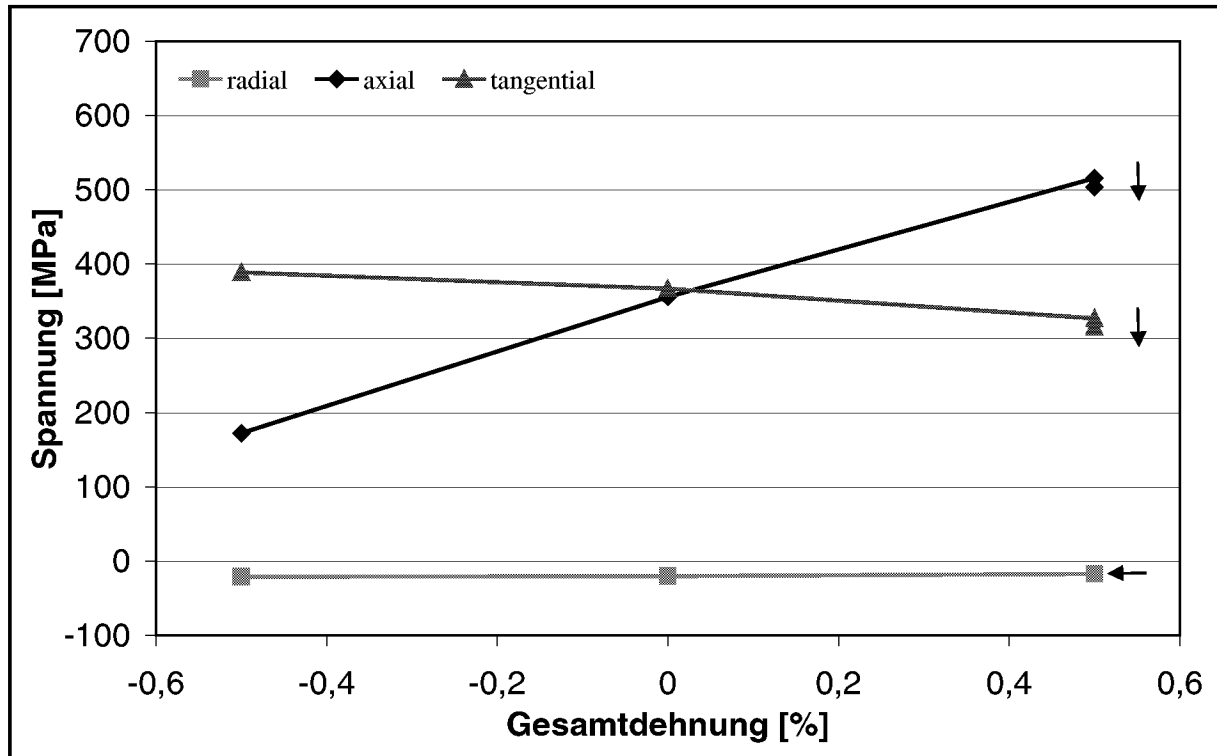


Abbildung 96: Maximale Spannungen in der Wärmedämmschicht für den LCF-Versuch

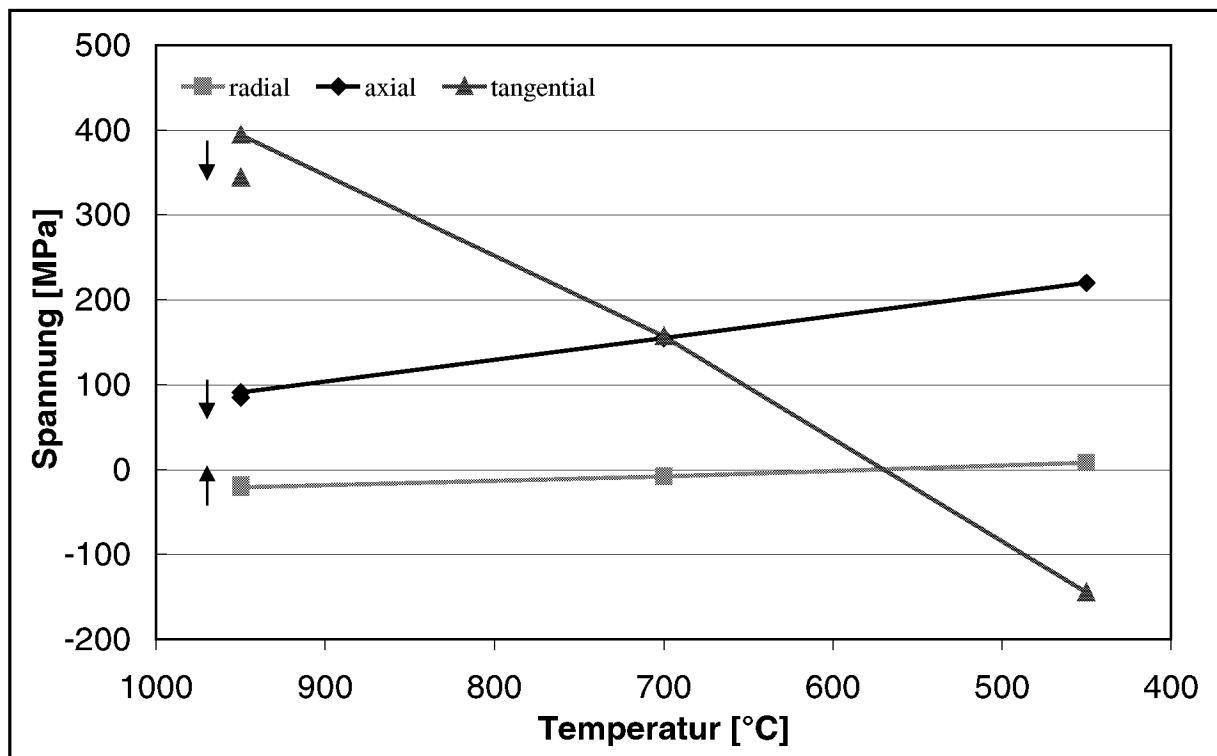


Abbildung 97: Maximale Spannungen in der Wärmedämmschicht für den TMF-Versuch

Die für die Wärmedämmschicht unter LCF-Belastung errechneten Spannungen zeigen, dass die Wärmedämmschicht in axialer und tangentialer Richtung in allen Belastungssituationen

unter Zugspannungen liegt. Die Berechnungen der Spannungen in der Wärmedämmschicht unter TMF-Belastung ergeben jedoch, dass die Wärmedämmschicht nur in axialer Richtung für alle berechneten Belastungen unter Zugspannungen steht. In tangentialer Richtung ergibt die Berechnung eine Wechselbelastung. Bei 450°C liegen tangentielle Druckspannungen, bei 950°C tangentielle Zugspannungen in der Schicht vor. Gleichzeitig liegen die radialen Spannungen geringfügig im Zugbereich. Die Wiederholung des Belastungspunkts von Berechnungsschritt 1 durch Berechnungsschritt 3 zeigt eine Entwicklung der berechneten Spannungen, die insbesondere für die tangentialen Spannungen im TMF-Versuch zu einer starken Senkung des Spannungsmaximums führt.

5.2 Untersuchung des Verformungsverhaltens

Das Verformungsverhalten der am Schichtsystem beteiligten Schichten ist in Verformungsversuchen unter Druckspannungen untersucht worden. Die Untersuchung des Wärmedämmschichtmaterials an separierten Schichten umfasste das zeitabhängige Verformungsverhalten in Druckkriechversuchen und Relaxationsversuchen sowie die Ermittlung eines Elastizitätsmoduls. Am Korrosionsschutzschichtmaterial sind neben Druckkriechversuchen an separierten Schichten und zylindrischen Vollproben auch Zugversuche durchgeführt worden.

5.2.1 Untersuchung des Verformungsverhaltens der Wärmedämmschicht

5.2.1.1 Bestimmung des Elastizitätsmoduls separierter Wärmedämmschichten

Der Elastizitätsmodul separierter Wärmedämmschichten wurde bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 1150°C aus den Verformungsversuchen unter Druckspannung ermittelt. In Abbildung 98 ist das Spannungs-Stauchungsverhalten der separierten Wärmedämmschicht bei mehrfacher Belastung mit einer Spannungsrate von 0,5 MPa/s bis 120 MPa bei Raumtemperatur dargestellt. Bei der ersten Belastung stellt sich eine spontane, bleibende Verformung von etwa 0,14% am Ende des ersten Zyklus ein. Nach dem zweiten Zyklus hat diese Stauchung wiederum um 0,02% zugenommen. In weiteren Zyklen stellt sich eine Sättigung ein. In Abbildung 99 ist das Spannungs-Stauchungsverhalten einer separierten Wärmedämmschicht bei der Messung des Elastizitätsmoduls bei Raumtemperatur mit spontaner Entlastung dargestellt.

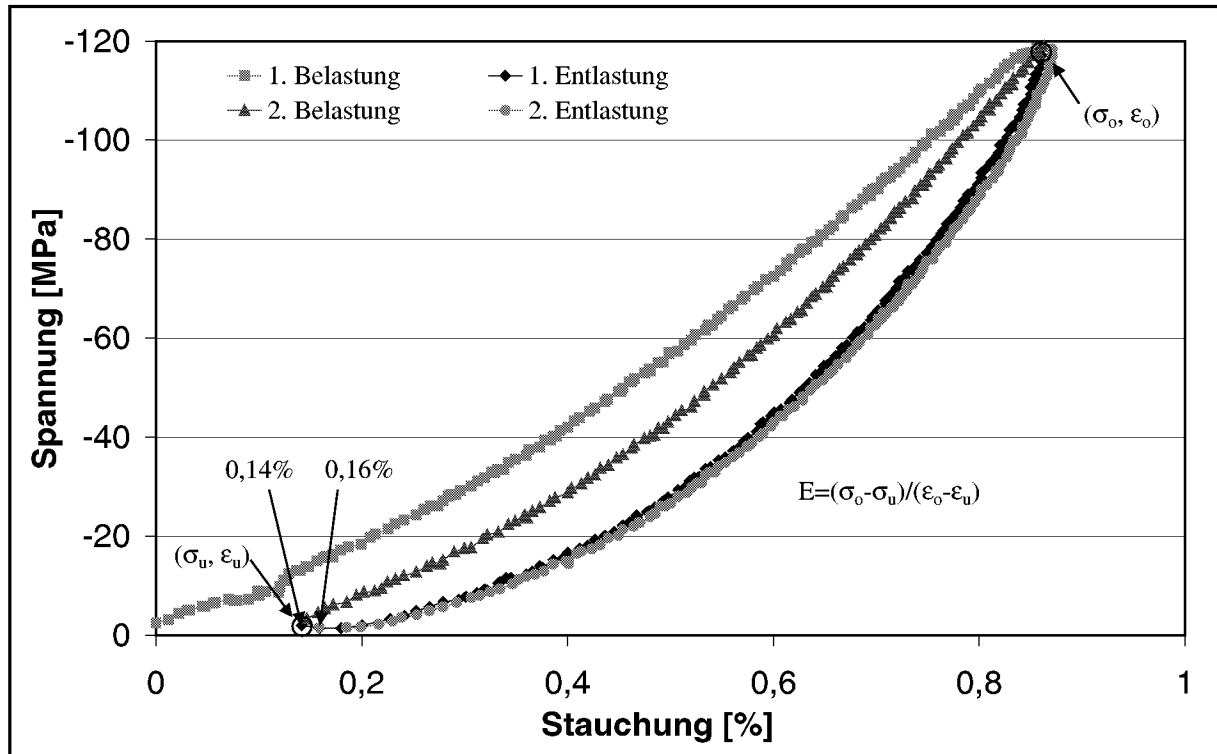


Abbildung 98: Spannungs-Stauchungsverhalten einer separierten Wärmedämmschicht mit einer Spannungsrate von 0,5 MPa/s bis 120 MPa Maximallast bei Raumtemperatur

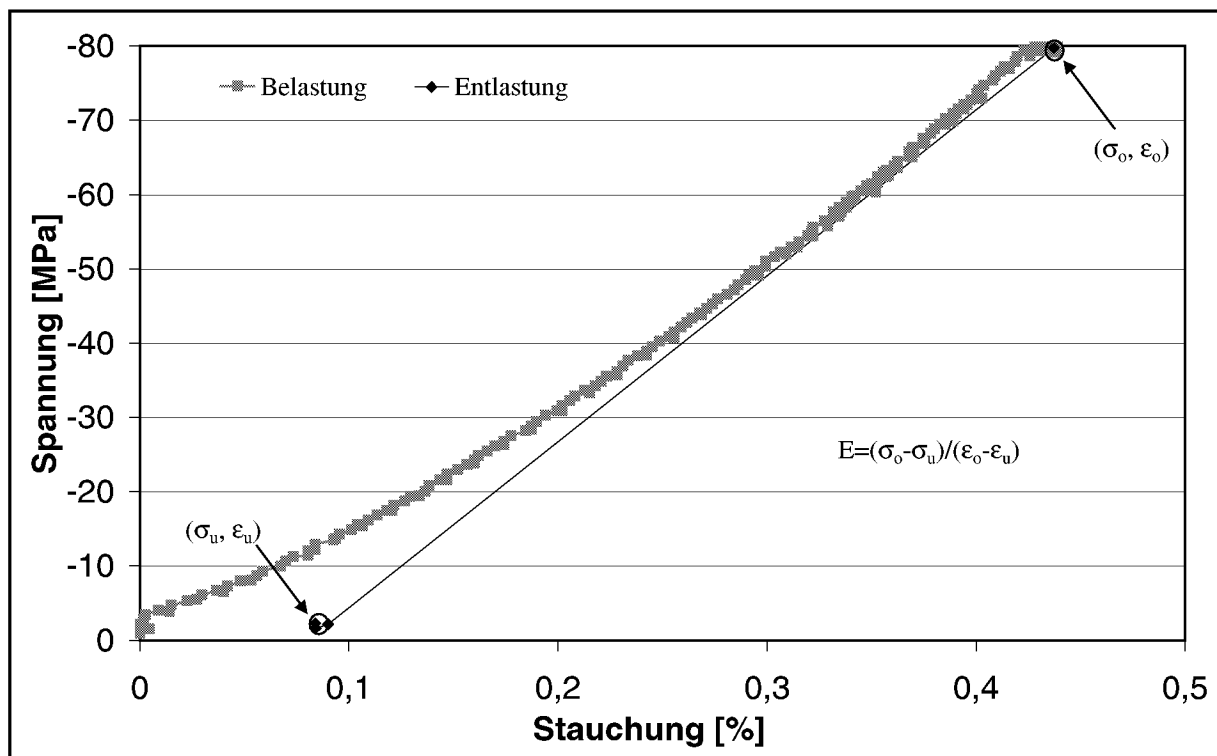


Abbildung 99: Spannungs-Stauchungsverhalten einer separierten Wärmedämmschicht bei der Bestimmung des Elastizitätsmoduls durch spontane Entlastung von 80 MPa Maximallast bei Raumtemperatur

Der Elastizitätsmodul wird aus dem Quotienten der Spannungsdifferenz und der Differenz der Stauchungen über die Entlastung von einer Spannung nach folgender Gleichung bestimmt:

$$E = \frac{(\sigma_o - \sigma_u)}{(\varepsilon_o - \varepsilon_u)} \quad \text{Gleichung 35}$$

Der Vergleich der Elastizitätsmoduln ergibt einen Einfluss der Zeit auf den Elastizitätsmodul, da der ermittelte Elastizitätsmodul bei langsamer Entlastung niedriger als bei spontaner Entlastung ist. Bei langsamer Entlastung ergibt sich ein Wert von 16 GPa. Der Mittelwert der Elastizitätsmoduln bei Raumtemperatur, die mit spontaner Entlastung bestimmt worden sind, beträgt 24 GPa. Die Geschwindigkeit der Entlastung hat also einen Einfluss auf die sich einstellende reversible Verformung. Da der Einfluss zeitabhängiger Verformungen auf den Elastizitätsmodul möglichst ausgeschlossen werden soll, sind im Folgenden die spontanen Entlastungen zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls, wie in Abbildung 99 dargestellt, herangezogen worden. In Abbildung 100 sind die Elastizitätsmoduln der untersuchten separierten Wärmedämmschichten dargestellt. Die gemessenen Daten sind in Werte, die in Erst- und Wiederholungsversuchen sowie in den Versuchen nach einem Druckkriechversuch bestimmt worden sind, unterteilt. Neben den Ergebnissen aus Versuchen an Proben ohne Vorauslagerung sind auch die Elastizitätsmoduln der für 100 und 1000 Stunden bei 1050°C vorausgelagerten Proben dargestellt. Die bei 1050°C für 100 beziehungsweise 1000 Stunden vorausgelagerten, separierten Wärmedämmschichten sind mit (1050°C-100h) und (1050°C-1000h) gekennzeichnet.

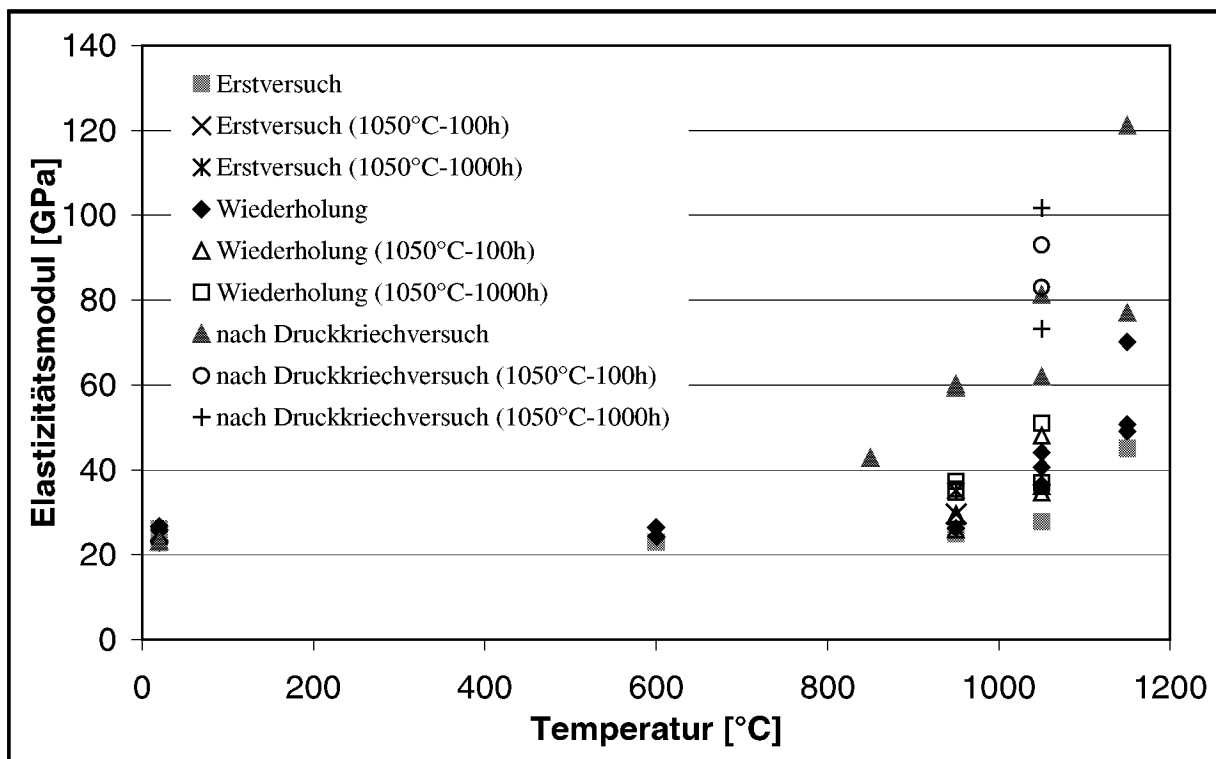


Abbildung 100: Elastizitätsmoduln der separierten Wärmedämmschicht bei unterschiedlichen Temperaturen und nach unterschiedlicher Vorgeschichte

Die in Erstversuchen bestimmten Elastizitätsmoduln steigen mit der Prüftemperatur. Von Raumtemperatur bis 600°C ist dieser Anstieg sehr gering. Ab 950°C ist eine starke Zunahme der Werte festzustellen. Die maximale Zunahme des Elastizitätsmoduls beträgt bei 1150°C im Erstversuch das 2,5-fache des Wertes bei Raumtemperatur. Bei wiederholter Laständerung bei einer konstanten Prüftemperatur bestimmte Elastizitätsmoduln steigen gegenüber dem im Erstversuch bestimmten Wert an. Bis 950°C ist die Zunahme des Elastizitätsmoduls, der aus Wiederholungen der Laständerung ermittelt wird, nur gering. Ab 1050°C steigen die Werte mit jeder weiteren Wiederholung an. Besonders bei der Bestimmung des Elastizitätsmoduls nach Druckkriechversuchen ab 950°C ergeben sich deutlich höhere Werte als im Erstversuch bei der gleichen Prüftemperatur. Die an vorausgelagerten Wärmedämmschichten im Erstversuch bestimmten Elastizitätsmoduln bei 950°C ergeben höhere Werte als die nicht vorausgelagerten Schichten. In Abbildung 101 sind die Elastizitätsmoduln der separierten Wärmedämmschichten aus den Erst- und Wiederholungsversuchen über der Zeit bei unterschiedlichen Prüftemperaturen dargestellt.

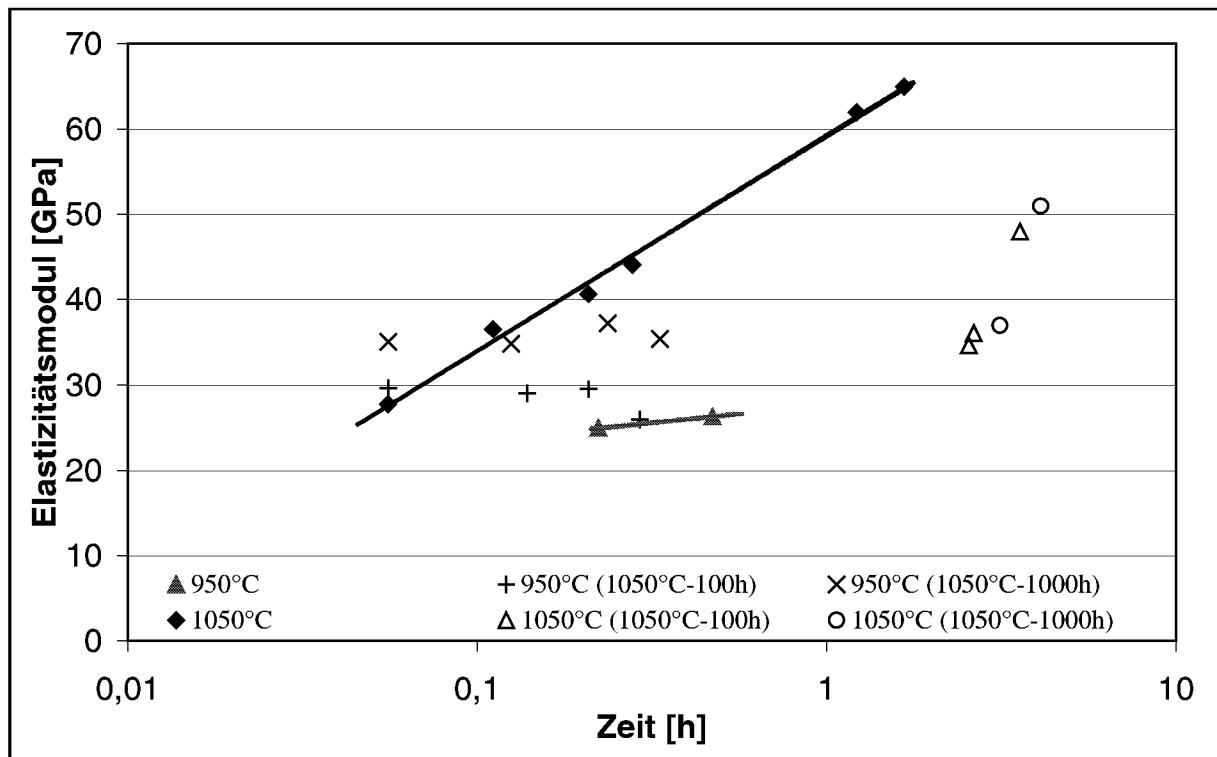


Abbildung 101: Elastizitätsmodul über der Dauer der Belastung bei unterschiedlichen Prüftemperaturen

Die vorausgelagerten Proben sind mit der Versuchsdauer bei der Prüftemperatur aufgeführt, die Vorauslagerung bei 1050°C ist in der Zeitangabe nicht berücksichtigt. Die gezeigten Elastizitätsmoduln der nicht vorausgelagerten Wärmedämmschichten steigen mit der Zeit bei der Versuchstemperatur an. Die Bestimmung der Elastizitätsmoduln ergibt für die vorausgelagerten Proben bei 950°C höhere Werte als für die nicht vorausgelagerten, separierten Wärmedämmschichten bei gleicher Temperatur. Die Werte der für 1000 Stunden vorausgelagerten Probe liegt über den Werten der für 100 Stunden ausgelagerten Schicht. Jedoch liegen

die Werte der Elastizitätsmoduln der nicht vorausgelagerten Proben bei 1050°C über denen der vorausgelagerten Proben nach etwa gleichen Zeiten bei der gleichen Prüftemperatur. Daher ist die Zeit bei hohen Temperaturen kein Kriterium, dass zur maßgeblichen Steigerung des Elastizitätsmoduls führt, denn sonst müssten die Elastizitätsmoduln der vorausgelagerten Wärmedämmschichten größer sein als die der nicht vorausgelagerten Proben.

Die Wärmedämmschichten unterscheiden sich hinsichtlich der Vorbelastung zum Zeitpunkt der Messung. Einerseits ist die Zeit, die die Probe der Prüftemperatur ausgesetzt war, unterschiedlich, andererseits ist auch die Stauchung bei allen Proben unterschiedlich. Um eine Korrelation zu dem möglichen Einfluss des Stauchungszustands aufzuzeigen, sind die Elastizitätsmoduln über der Gesamtstauchung bei der eingetragenen Temperatur in Abbildung 102 aufgetragen.

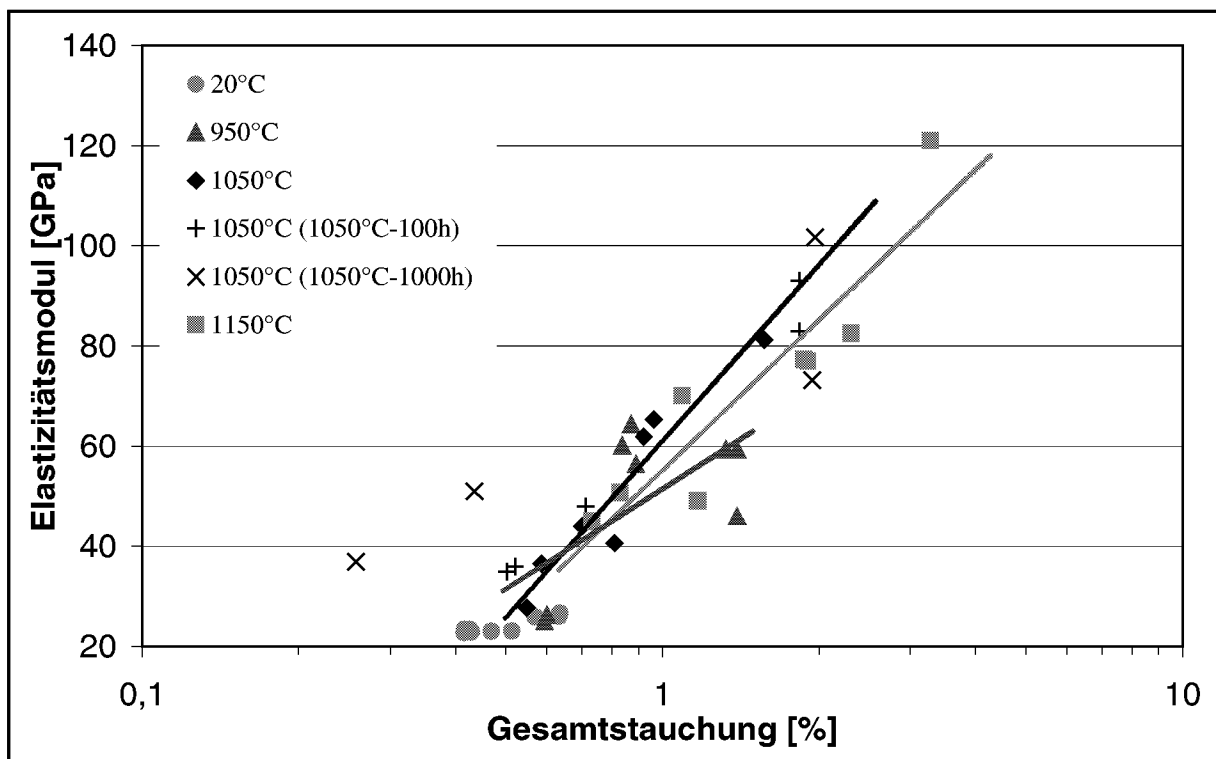


Abbildung 102: Elastizitätsmoduln über der Gesamtstauchung bei unterschiedlichen Temperaturen

Bei 20°C wird nur eine geringe Zunahme der Werte festgestellt. Die Elastizitätsmoduln zeigen einen Anstieg mit zunehmender Verformung bei Temperaturen ab 950°C. Die Elastizitätsmoduln der für 100 und 1000 Stunden vorausgelagerten Wärmedämmschichten ergeben in der Korrelation mit der Gesamtstauchung bis etwa 1% Gesamtstauchung höhere Werte als die nicht vorausgelagerten Schichten. Die Ergebnisse für vorausgelagerte und nicht vorausgelagerte Wärmedämmschichten gleichen sich bei größeren Stauchungen nach den Druckkriechversuchen an. Die Werte bei den unterschiedlichen Temperaturen weichen im Vergleich zu einer Auftragung über der Zeit wenig voneinander ab.

Die Gesamtstauchung ist ein Kriterium, um den Elastizitätsmodul von Wärmedämmschichten zu beschreiben. Bei kleinen Stauchungen zeigt die Vorauslagerung einen Einfluss auf den

Elastizitätsmodul. Bei größeren Stauchungen ist der Einfluss einer Vorauslagerung nicht mehr dominant, sondern der Grad der Stauchung bestimmt vorwiegend den Elastizitätsmodul.

5.2.1.2 Druckkriechversuche an separierten Wärmedämmschichten

Das Verformungsverhalten der separierten Wärmedämmschichten ist unter konstanter Druckbelastung von 40, 80 und 120 MPa bei Temperaturen bis 1150°C untersucht worden. Nach einer Darstellung der Versuchsdaten sollen der Spannungs- und Temperatureinfluss auf die Verformungsrate gezeigt werden. Für den primären Bereich der Verformung werden Koeffizienten für eine zeitabhängige Gleichung zur Beschreibung des primären Verformungsverhaltens ermittelt und dann das stationäre Verformungsverhalten beschrieben. Die Stauchung über der Zeit bei verschiedenen Prüftemperaturen ist in Abbildung 103 bis Abbildung 105 dargestellt. Eine Übersicht über die Prüftemperatur, die Prüfspannung, die Gesamtstauchung bei Versuchsende und die Versuchsdauer der Druckkriechversuche ist in Tabelle A8 im Anhang aufgeführt.

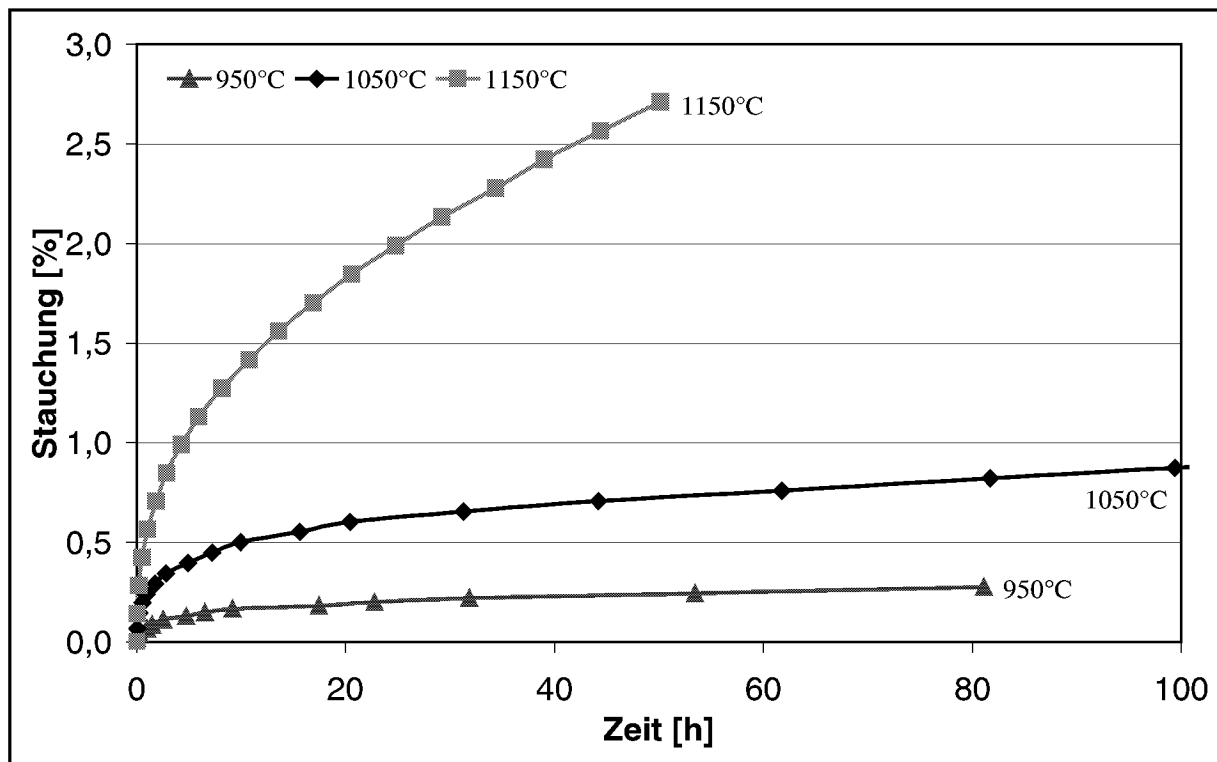


Abbildung 103: Zeitabhängiges Verformungsverhalten plasmagespritzter separierter Wärmedämmschichten unter 40 MPa Drucklast

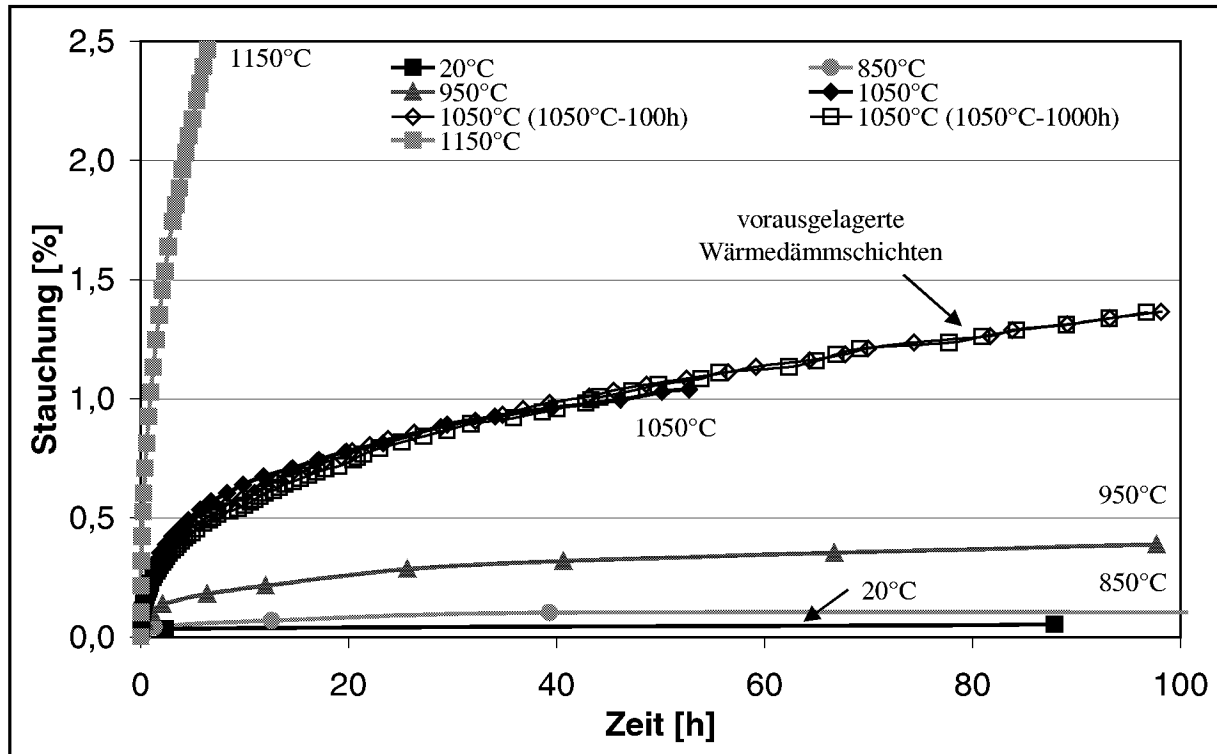


Abbildung 104: Zeitabhängiges Verformungsverhalten plasmagespritzter separierter Wärmedämmschichten unter 80 MPa Drucklast

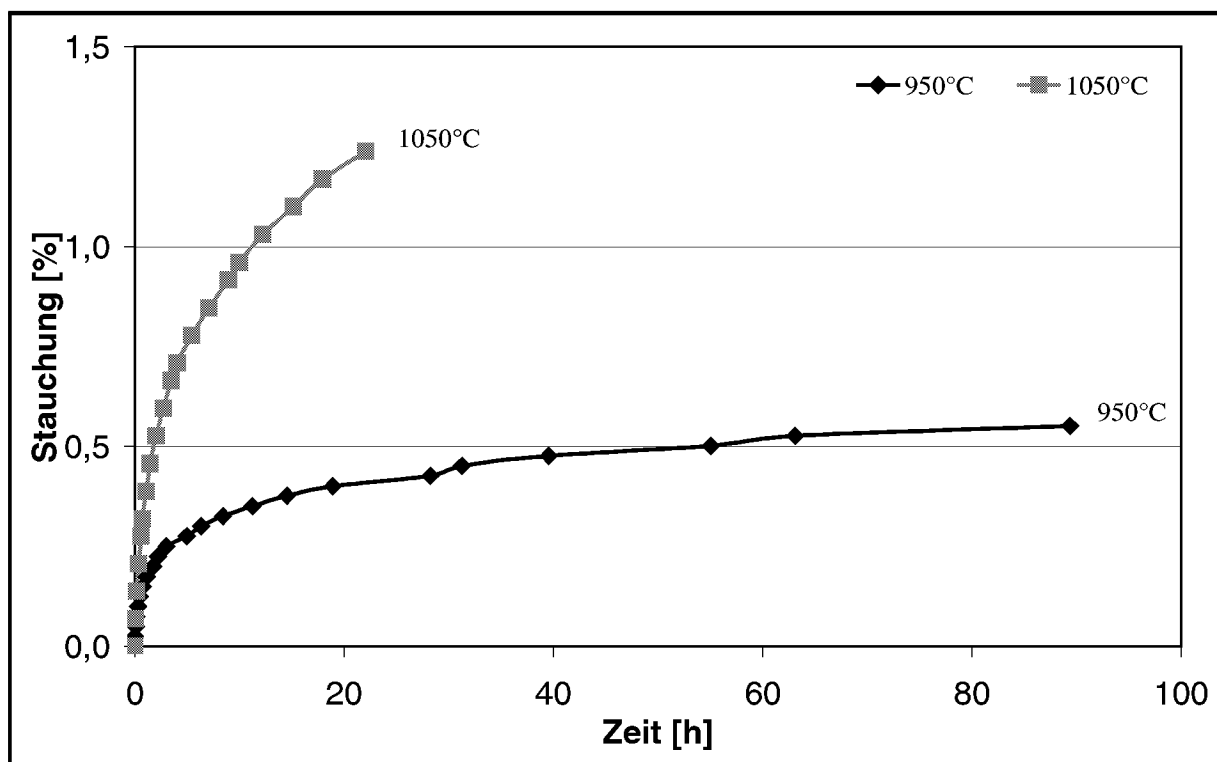


Abbildung 105: Zeitabhängiges Verformungsverhalten plasmagespritzter separierter Wärmedämmschichten unter 120 MPa Drucklast

Die separierten Wärmedämmschichten zeigen unter Druckspannung auch bei niedrigen Temperaturen eine zeitabhängige Verformung. Auch bei Raumtemperatur stellt sich nach mehr als 85 Stunden eine zeitabhängige Stauchung von über 0,05% ein. Die maximal erreichte Stauchung während der Versuchsdauer von bis zu 100 Stunden nimmt mit steigenden Temperaturen zu, so dass bei 1150°C eine zeitabhängige Stauchung von mehr als 2,5% erreicht wird. Aus den Verformungsdaten ist die Stauchrate durch Differenzierung der Stauchung nach der Zeit nach der folgenden Gleichung ermittelt worden.

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\Delta \varepsilon}{\Delta t}$$

Gleichung 36

In Abbildung 106 ist die Stauchrate über der Stauchung unter Druckspannung von 80 MPa bei verschiedenen Temperaturen dargestellt.

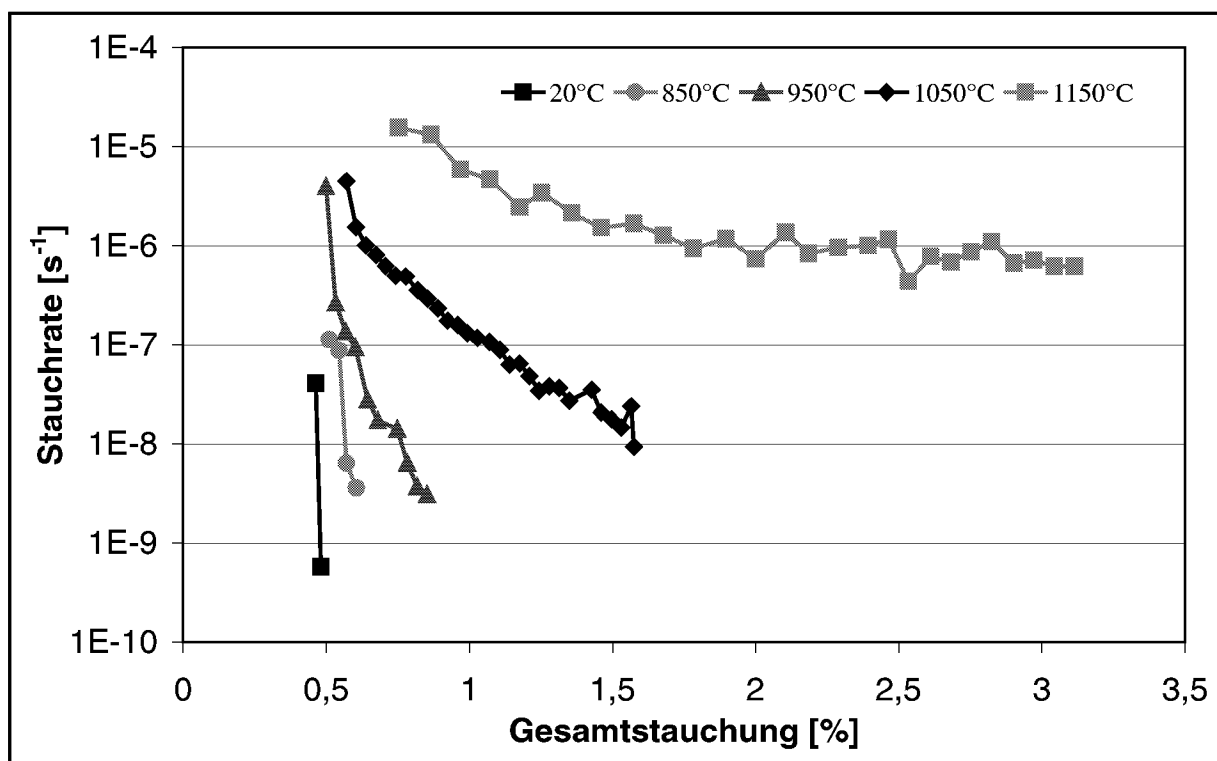


Abbildung 106: Stauchrate über der Gesamtstauchung separierter Wärmedämmschichten unter 80 MPa Druckbelastung

In den Versuchen bei Temperaturen bis 850°C ist die Verformungsänderung nach 100 Stunden innerhalb der erreichbaren Messgenauigkeit nicht mehr nachweisbar gewesen. Bei 950 und 1050°C stellen sich bis zum Versuchsende sinkende Verformungsraten ein. Bis 1050°C ist kein stationäres Verformungsverhalten ermittelt worden. Unter 40 MPa Druckbelastung bei 1050°C ist auch nach 300 Stunden Versuchsdauer keine stationäre Stauchrate bis zur maximalen Gesamtstauchung von 1,5% ermittelt worden. Die Versuche bei 1150°C ergeben ab etwa 2,5% Gesamtstauchung einen Übergang in einen stationären Verformungsbereich.

Zur Veranschaulichung der Spannungsabhängigkeit sind in Abbildung 107 die Stauchraten über der Gesamtstauchung unter Druckspannungen von 40 bis 120 MPa bei einer Temperatur von 1050°C dargestellt.

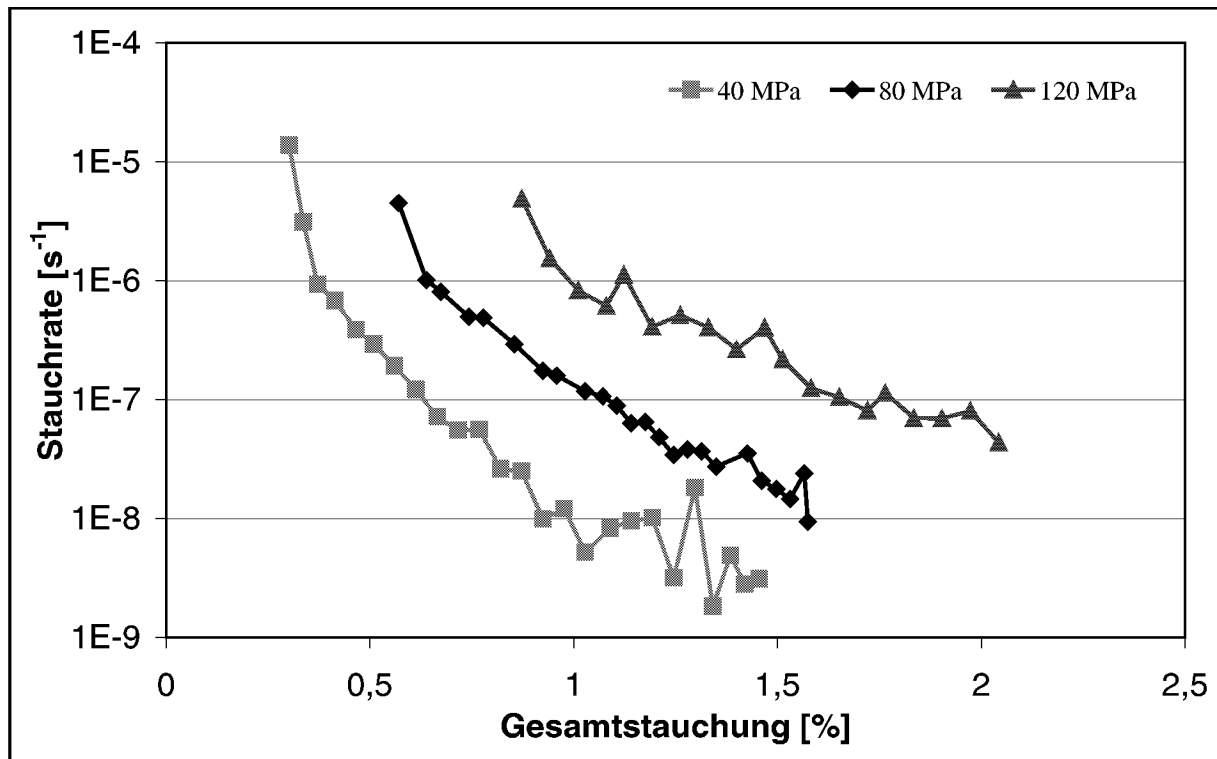


Abbildung 107: Stauchrate über der Gesamtstauchung separierter Wärmedämmschichten bei 1050°C

Zunächst sollen jetzt Daten zur Bestimmung einer Verformungsgleichung des primären Verformungsbereichs abgeleitet werden. In Abbildung 108 sind hierzu die Stauchraten über der Zeit bei 1050°C dargestellt.

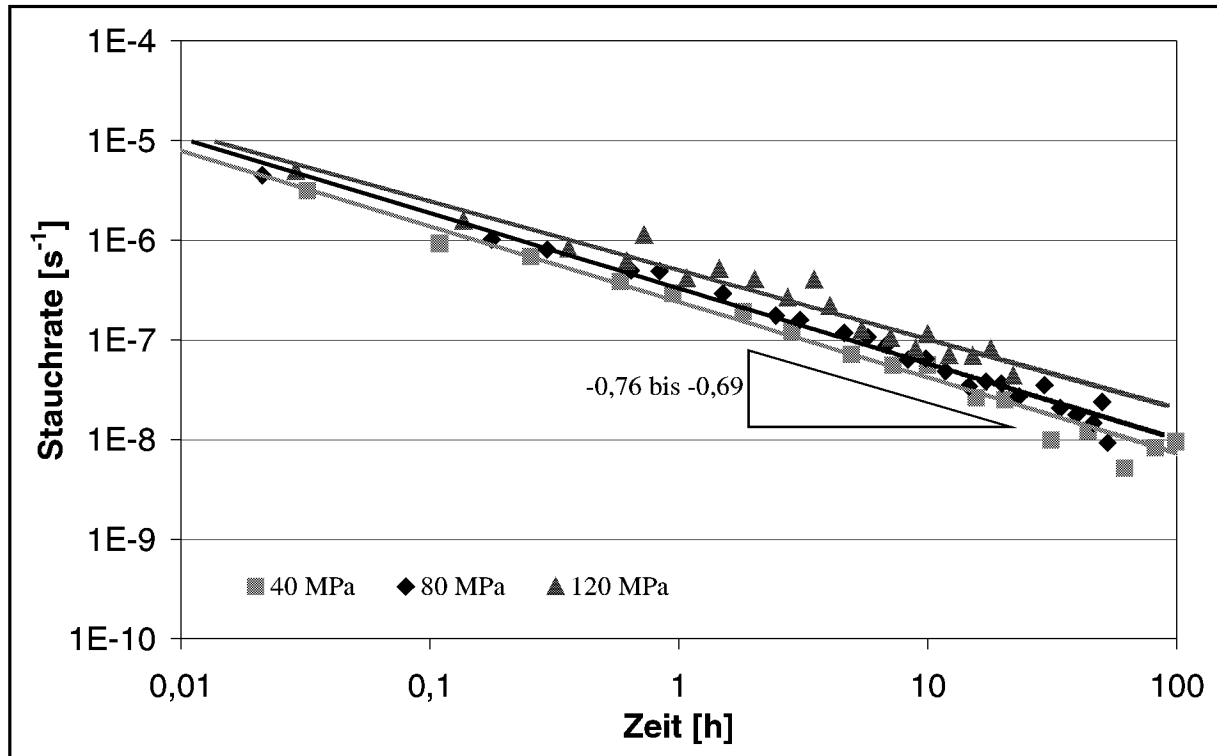


Abbildung 108: Stauchrate über der Zeit plasmagespritzter separierter Wärmedämmschichten bei 1050°C

Aus dieser Darstellung sind aus der Steigung der eingezeichneten Ausgleichsgeraden die in Tabelle 11 aufgeführten Zeitexponenten s der folgenden Gleichung zur zeitabhängigen Beschreibung des primären Verformungsverhaltens ermittelt worden.

$$\dot{\varepsilon}_{kr,p}(t) = k_{kr,p} \cdot t^{-s} \quad \text{Gleichung 37}$$

Zeitexponent	Spannung [MPa]		
Temperatur [°C]	40	80	120
950	0,77	0,84	0,78
1050	0,76	0,76	0,69
1150	0,61	0,60	-
Vorausgelagert:	100 / 1000 Stunden bei 1050°C		
1050	-	0,66 / 0,62	-

Tabelle 11: Zeitexponent s des primären Verformungsbereichs separierter Wärmedämmschichten

Der Zeitexponent der primären Verformung nimmt mit steigender Temperatur leicht ab. Die Werte der vorausgelagerten Wärmedämmschicht liegen niedriger als die Zeitexponenten der nicht ausgelagerten Proben bei gleicher Temperatur und Spannung. Der Zeitexponent sinkt mit der Dauer der Vorauslagerung.

Zur Ermittlung der Spannungsabhängigkeit der Stauchrate im primären Verformungsbereich sind mit der angegebenen Verformungsgleichung für die untersuchten Spannungen und Temperaturen die Stauchraten nach 100 Stunden Versuchsdauer extrapoliert worden. Die so bestimmten Stauchraten nach 100 Stunden Versuchsdauer bei 950 bis 1150°C sind in Abbildung 109 über der Prüfspannung aufgetragen worden.

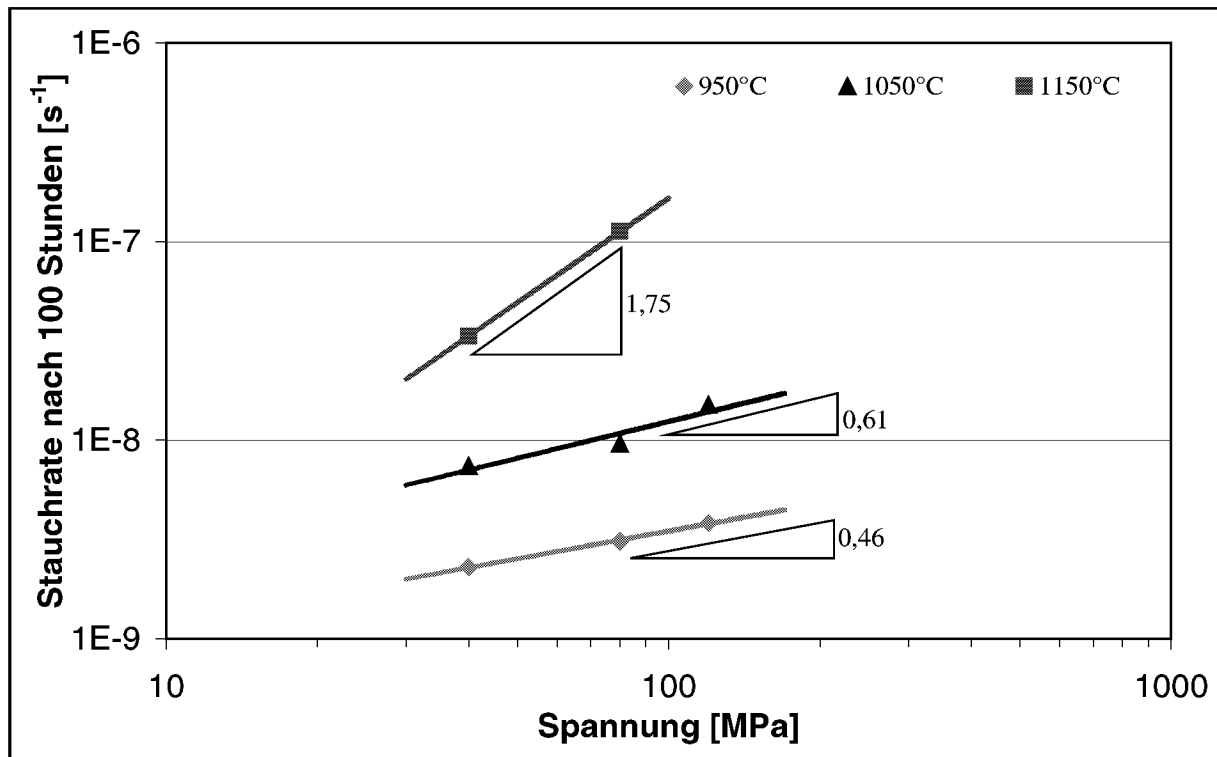


Abbildung 109: Stauchrate über der Spannung für 100 Stunden Versuchsdauer plasma-gespritzter separierter Wärmedämmschichten

Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden ist nach Gleichung 15 der Spannungsexponent n_p der primären Verformung ermittelt worden. In Tabelle 12 sind die Koeffizienten der temperatur-abhängigen Beschreibung des primären Verformungsbereichs nach

$$\dot{\epsilon}_{kr,p}(t) = A_p \cdot \sigma^{n_p} \cdot t^{-s} \quad \text{Gleichung 38}$$

mit gemittelten Zeitexponenten s aufgeführt.

Temperatur [°C]	A_p [MPa ⁻ⁿ ·h ^{-s} ·s ⁻¹]	n_p	s
950	$1,67 \cdot 10^{-8}$	0,46	-0,8
1050	$2,16 \cdot 10^{-8}$	0,61	-0,73
1150	$8,46 \cdot 10^{-10}$	1,75	-0,6

Tabelle 12: Temperaturabhängige Koeffizienten zur Beschreibung des primären Verformungsbereichs separierter Wärmedämmschichten

Die Versuche bei 1150°C ergeben ab etwa 2,5% Gesamtstauchung unter Druckspannungen von 40 und 80 MPa einen Übergang zu einem stationären Verformungsbereich mit einer über einen längeren Verformungsbereich konstanten Verformungsgeschwindigkeit. Für diese beiden Spannungen lagen die minimalen Stauchraten bei 1150°C bei $7 \cdot 10^{-8}$ und $7 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. In Abbildung 110 sind die Ergebnisse der Verformungsversuche an separierten Wärmedämmschichten bei 1150°C als Stauchrate über der Gesamtstauchung aufgetragen.

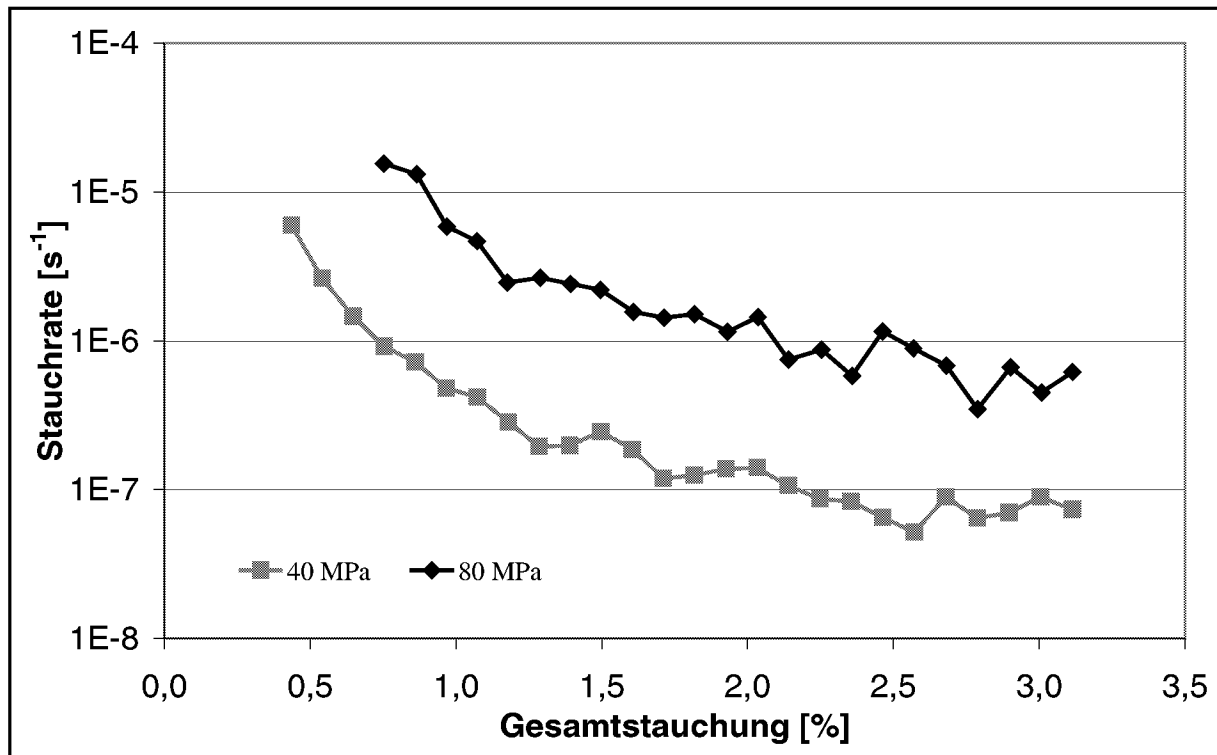


Abbildung 110: Stauchrate über der Gesamtstauchung separierter Wärmedämmschichten bei 1150°C

Die minimale Stauchrate der beiden Versuche bei 1150°C ist in Abbildung 111 über den Spannungen aufgetragen worden.

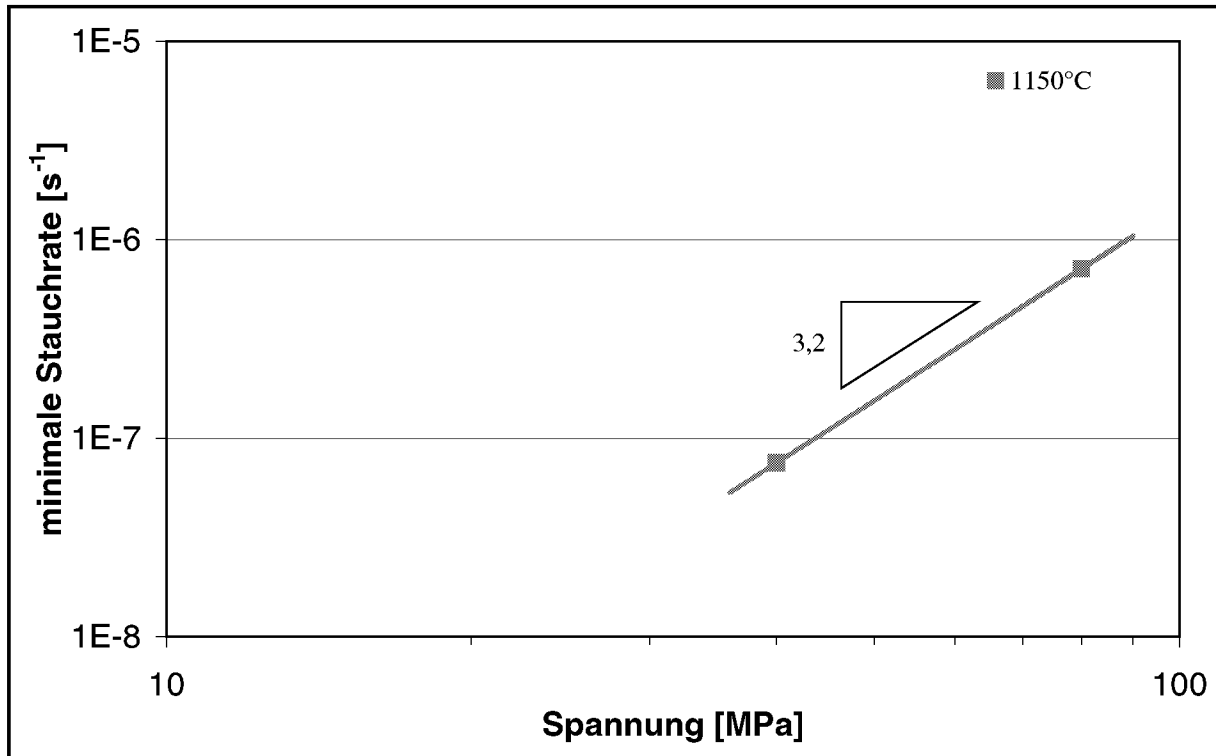


Abbildung 111: Stauchrate über der Spannung separierter Wärmedämmschichten bei 1150°C

In dieser Darstellung ist der Spannungsexponent n gemäß der Beschreibung der Stauchrate nach der folgenden Gleichung eingetragen worden. Die Koeffizienten dieser temperaturabhängigen Beschreibung der stationären Verformung sind in Tabelle 13 angegeben.

$$\dot{\epsilon}_{kr,s} = A_N \cdot \sigma^n$$

Gleichung 39

Temperatur [°C]	A_N [MPa ⁻ⁿ ·s ⁻¹]	n
1150	$4,7 \cdot 10^{-13}$	3,2

Tabelle 13: Temperaturabhängige Koeffizienten der stationären Verformung separierter Wärmedämmschichten bei 1150°C

5.2.1.3 Relaxationsversuche an separierten Wärmedämmschichten

Das Relaxationsverhalten plasmagespritzter Wärmedämmschichten ist in Messungen des Spannungsabfalls direkt nach der Lastaufbringung mit einer mit konstanter Stauchrate eingestellten Gesamtstauchung von 0,5% und in Messungen nach größerer Kriechverformung zu unterteilen.

Die in den Versuchen aufgezeichneten Spannungsverläufe über der Zeit sind in Abbildung 112 dargestellt. Eine Übersicht der Messungen mit der Prüftemperatur, der Gesamtstauchung, sowie der Prüfspannung beziehungsweise der Maximalspannung bei der Lastaufbringung und der Versuchsdauer ist in Tabelle A9 im Anhang aufgeführt.

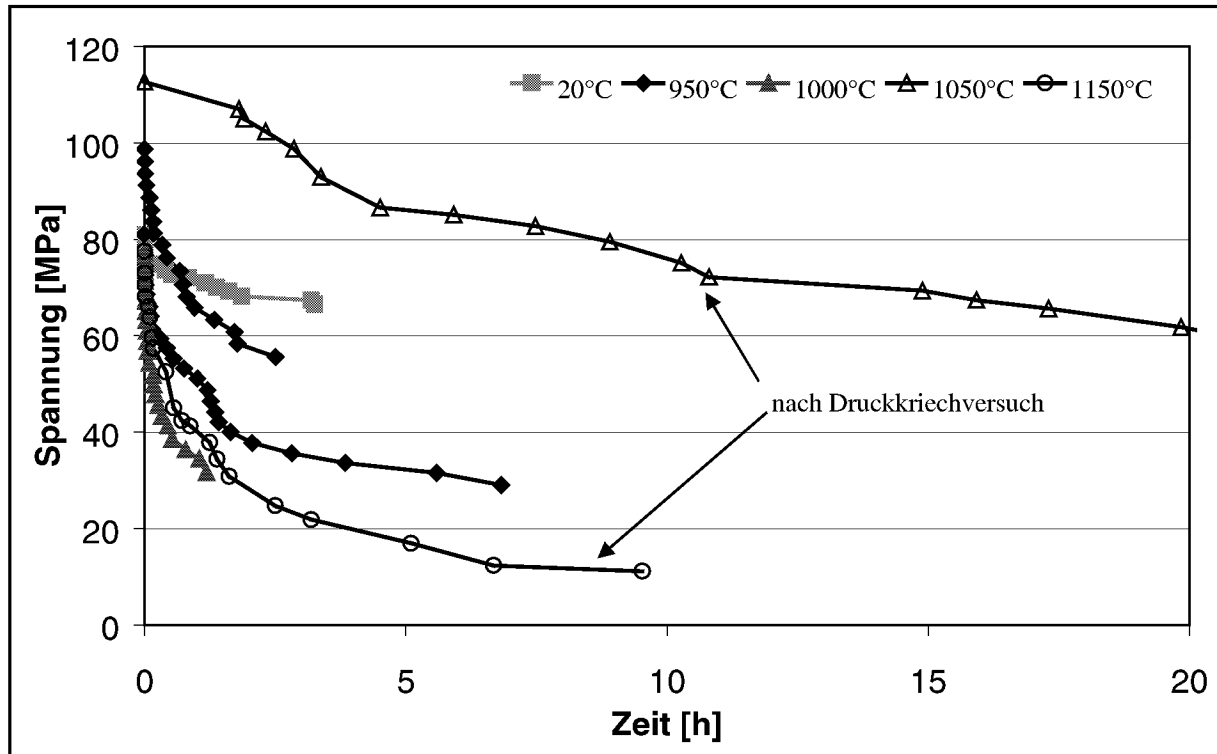


Abbildung 112: Relaxationsverhalten der separierten Wärmedämmschicht

Nach der Lastaufbringung mit einer konstanten Verformungsrate haben sich maximale Spannungen von 79 bis 101 MPa eingestellt. Der Relaxationsversuch bei Raumtemperatur nach einem Druckkriechversuch ist nicht aufgetragen, da hier kein Relaxationsverhalten festgestellt wurde. Alle anderen Versuche ergeben einen zunächst schnellen Spannungsabfall nach dem Beginn des Relaxationsversuchs, der dann in ein langsames Absinken der Spannung übergeht.

Aus der Spannungsrelaxation ist die Spannungsrate durch Differenzierung der Spannung nach der Zeit nach der folgenden Gleichung ermittelt worden.

$$\dot{\sigma} = \frac{\Delta\sigma}{\Delta t} \quad \text{Gleichung 40}$$

Auf Basis dieser Daten wurde die Stauchrate über der Spannung ermittelt, indem die Stauchrate nach

$$\dot{\varepsilon}(t) = -\frac{1}{E} \cdot \dot{\sigma}(t) \quad \text{Gleichung 41}$$

mit den in dieser Arbeit ermittelten, temperatur- und gesamtstauchungsabhängigen Elastizitätsmoduln errechnet worden ist. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 14 aufgeführt.

Elastizitätsmodul [GPa]:	Temperatur [°C]			
	950	1000	1050	1150
0,5% Stauchung	30	30	-	-
nach Druckkriechversuch	-	-	98	105

Tabelle 14: Elastizitätsmoduln zur Berechnung der Stauchrate

Abbildung 113 zeigt die bestimmte Stauchrate über der Spannung für die Messungen nach vorhergegangenen Druckkriechversuchen. In dieser Darstellung sind außerdem die in Druckkriechversuchen ermittelten minimalen Stauchraten bei 1150°C und extrapolierte Stauchraten der Druckkriechversuche bei 1050°C aufgetragen. Diese Stauchraten sind aus einer stauchungsabhängigen Beschreibung der Stauchraten der bei 1050°C durchgeführten Druckkriechversuche auf die Gesamtstauchung von 2,1% der Probe im Relaxationsversuch extrapoliert worden.

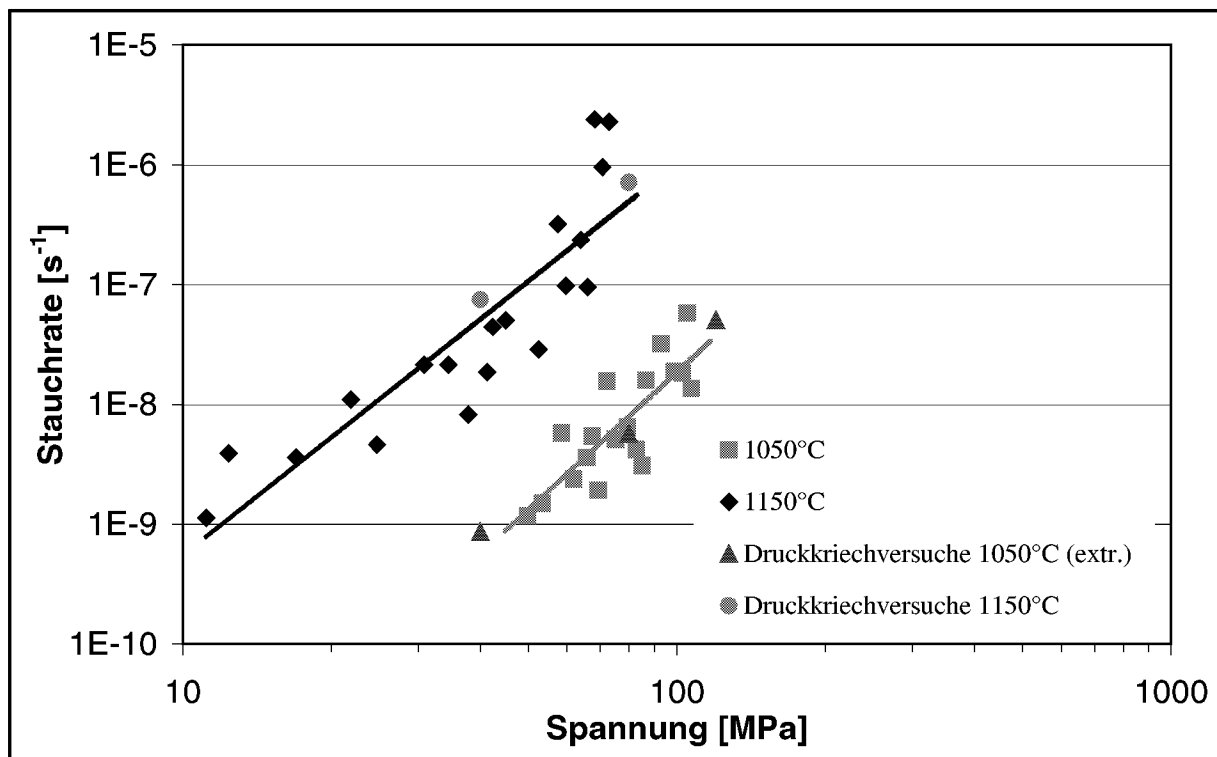


Abbildung 113: Stauchrate über der Spannung der Relaxationsversuche nach den Verformungsversuchen

Die bei 1150°C aus den Relaxationsversuchen ermittelten Stauchraten stimmen mit den in Druckkriechversuchen bestimmten Stauchraten bei der gleichen Temperatur überein. Beide untersuchten Proben sind zuvor über 2,5% Gesamtstauchung gestaucht worden. Die Stauchraten der Probe bei 1050°C sind durch Extrapolation auf den gleichen Stauchungszustand der Wärmedämmschicht im Relaxationsversuch ermittelt worden. Die Werte liegen in einer geringen Streubreite um die Daten des Relaxationsversuchs. Für Wärmedämmschichtproben

im gleichen Stauchungszustand ist der Relaxationsversuch eine Methode, mit wenigen Versuchen Daten der minimalen Stauchrate über der Spannung zu erhalten.

Aus dieser Auftragung wurden Spannungsexponenten für die Spannungsabhängigkeit der Stauchrate über die gesamte Versuchsdauer nach der folgenden Gleichung ermittelt. Die Spannungsexponenten der Relaxationsversuche sind in Tabelle 15 aufgeführt.

$$\dot{\epsilon}_{kr,s} = A_N \cdot \sigma^n \quad \text{Gleichung 42}$$

Spannungsexponent n	Temperatur [°C]				
	950	950	1000	1050	1150
0,5% Stauchung	6,7	6,2	5,7	-	-
nach Druckkriechversuch	-	-	-	3,8	3,3

Tabelle 15: Spannungsexponenten der Spannungsabhängigkeit der Stauchrate

5.2.1.4 Untersuchung der Mikrostruktur der separierten Wärmedämmschicht

Aufnahmen aus dem Rasterelektronen-Mikroskop der Mikrostruktur separierter Wärmedämmschichten nach Druckkriechversuchen zeigt Abbildung 114. Die Darstellung zeigt eine Probe mit 3,2% Gesamtstauchung nach einer Druckspannung von 80 MPa bei 1150°C sowie eine für 1000 Stunden bei 1050°C vorausgelagerte Probe mit einer Gesamtstauchung von 1,9% unter Druckspannung von 80 MPa bei 1050°C.

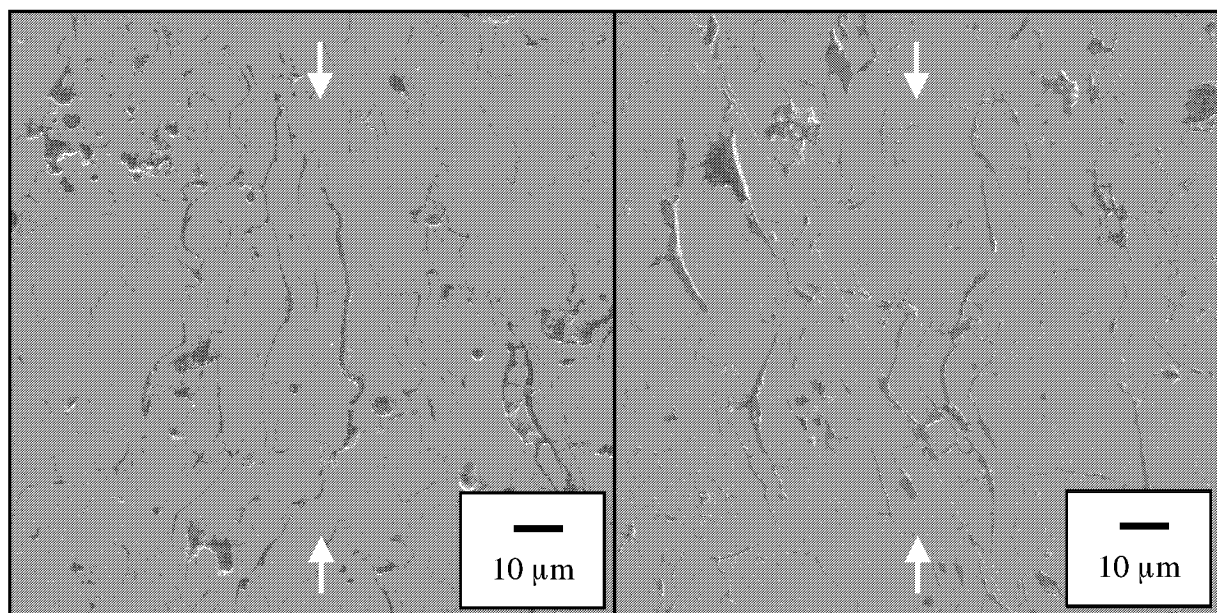


Abbildung 114: Mikrostruktur geprüfter separierter Wärmedämmschichten unter 80 MPa; ohne Vorauslagerung: T=1150°C, Versuchsdauer 6,5 Stunden, $\epsilon_{\text{ges}}=3,2\%$ (links), nach Vorauslagerung für 1000 Stunden bei 1050°C: T=1050°C, Versuchsdauer 136 Stunden, $\epsilon_{\text{ges}}=1,9\%$ (rechts), REM, Sekundärelektronen

Die Mikrorissdichte der beiden Proben hat im Vergleich zum Ausgangszustand abgenommen. Hauptsächlich hat die Anzahl der Risse, die senkrecht zur Belastungsrichtung liegen, abgenommen. Diese vorwiegend kleinen Risse scheinen in der vorausgelagerten Probe mit 1,9% Gesamtstauchung noch häufiger vorhanden zu sein als in der bei 1150°C verformten Probe mit 3,2% Gesamtstauchung.

5.2.2 Untersuchung des Verformungsverhaltens des Korrosionsschutzschichtmaterials

5.2.2.1 Druckkriechversuche an separierten Korrosionsschutzschichten und Vollmaterial

Druckkriechversuche an Korrosionsschutzschichten sind zur Ermittlung des Verformungsverhaltens der separierten Schichten und der aus einer dicken Beschichtung hergestellten Vollproben durchgeführt worden.

Das Verformungsverhalten der Vollproben bei 850 und 950°C ist in Abbildung 115 und Abbildung 116 als Auftragung der Stauchung über der Zeit dargestellt. Als Kontrollexperiment zur Überprüfung der Anisotropie ist bei 950°C eine Probe mit einer Belastungsrichtung parallel zur Beschichtungsrichtung untersucht worden. Aufgeteilt nach den unterschiedlichen Gefügen A und B wird das Verformungsverhalten der separierten Korrosionsschutzschichten bei 950°C in Abbildung 117 und Abbildung 118 dargestellt.

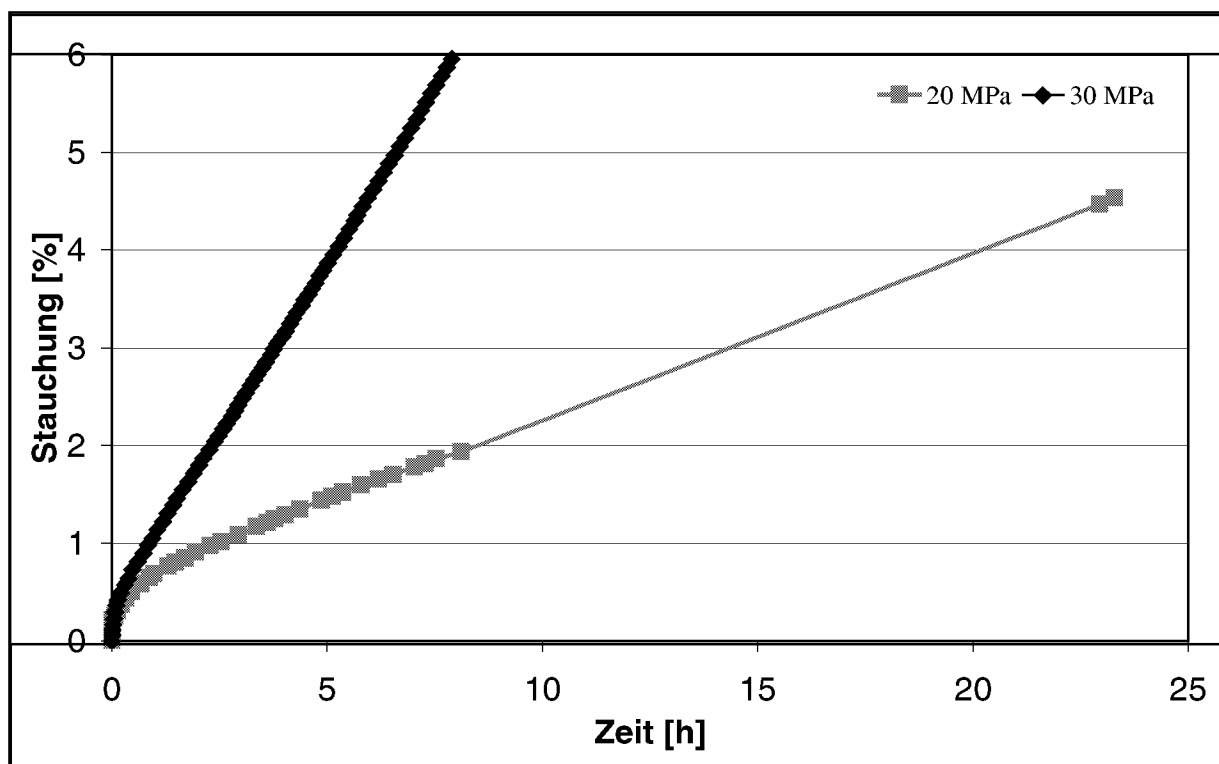


Abbildung 115: Zeitabhängiges Verformungsverhalten der Vollproben aus Korrosionsschutzschichtmaterial bei 850°C

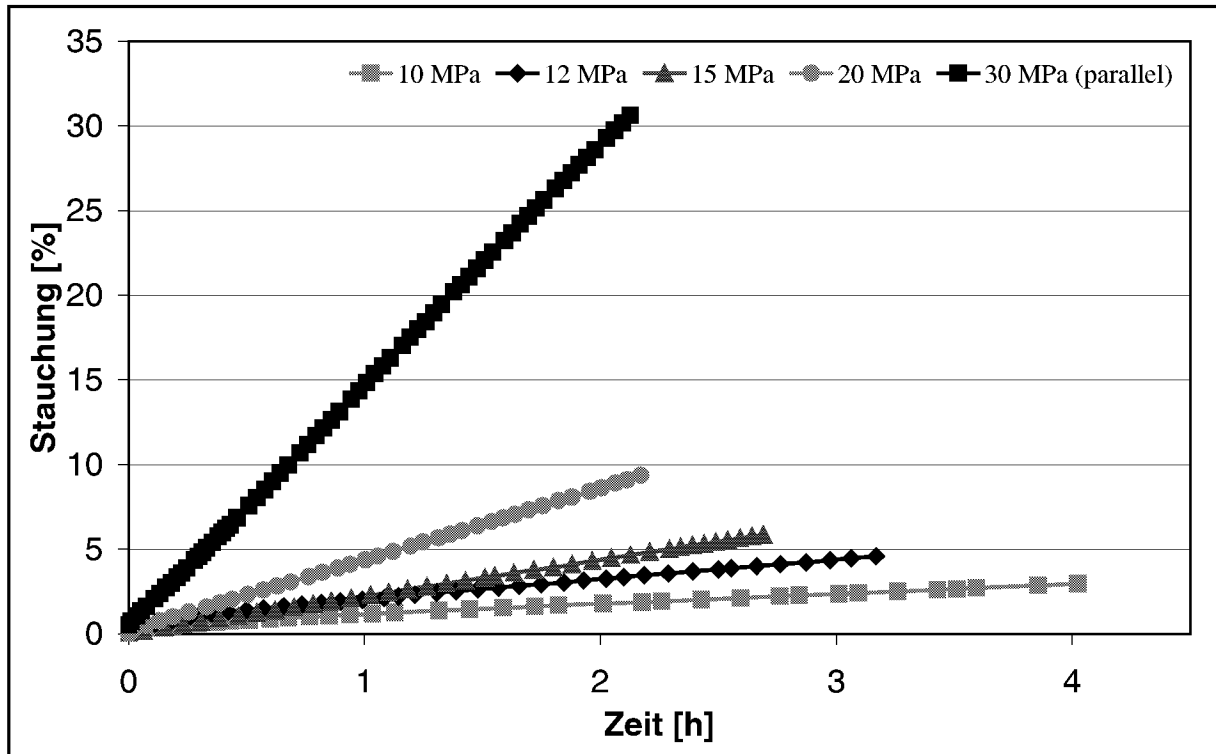


Abbildung 116: Zeitabhängiges Verformungsverhalten der Vollproben aus Korrosionsschutzschichtmaterial bei 950°C

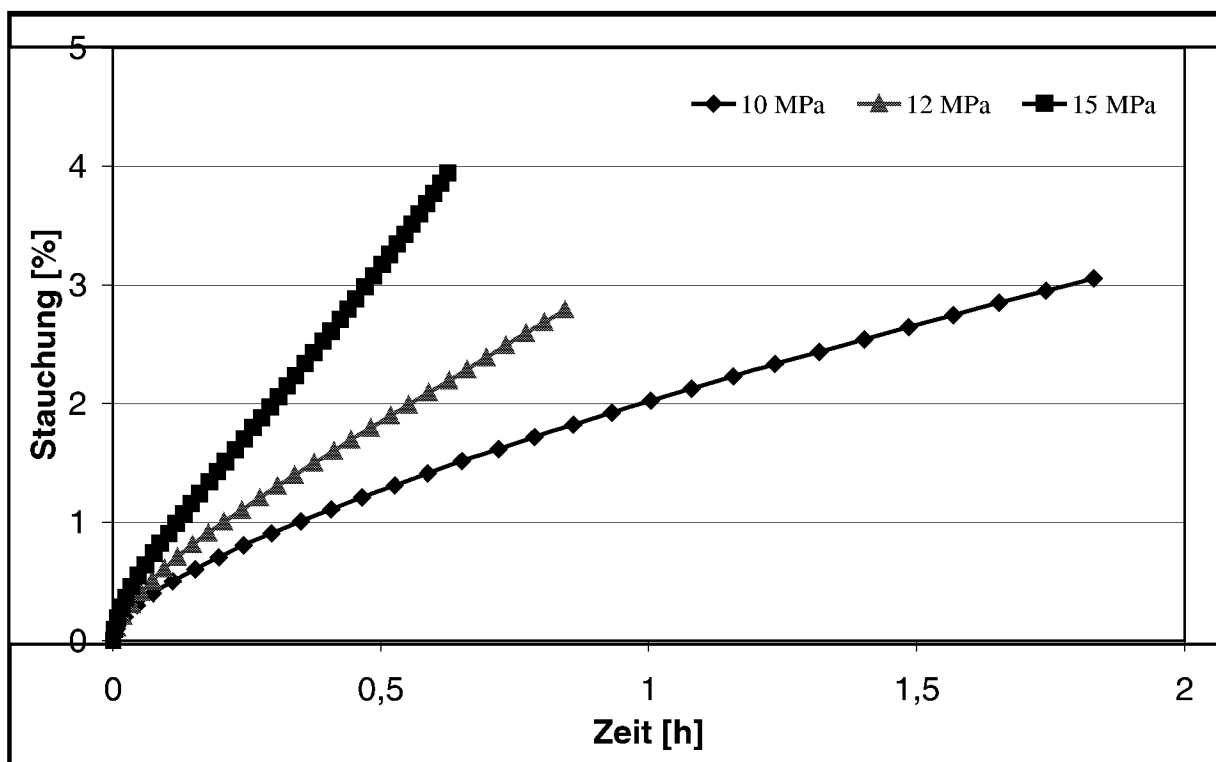


Abbildung 117: Zeitabhängiges Verformungsverhalten der separierten Korrosionsschutzschichten mit Gefüge A bei 950°C

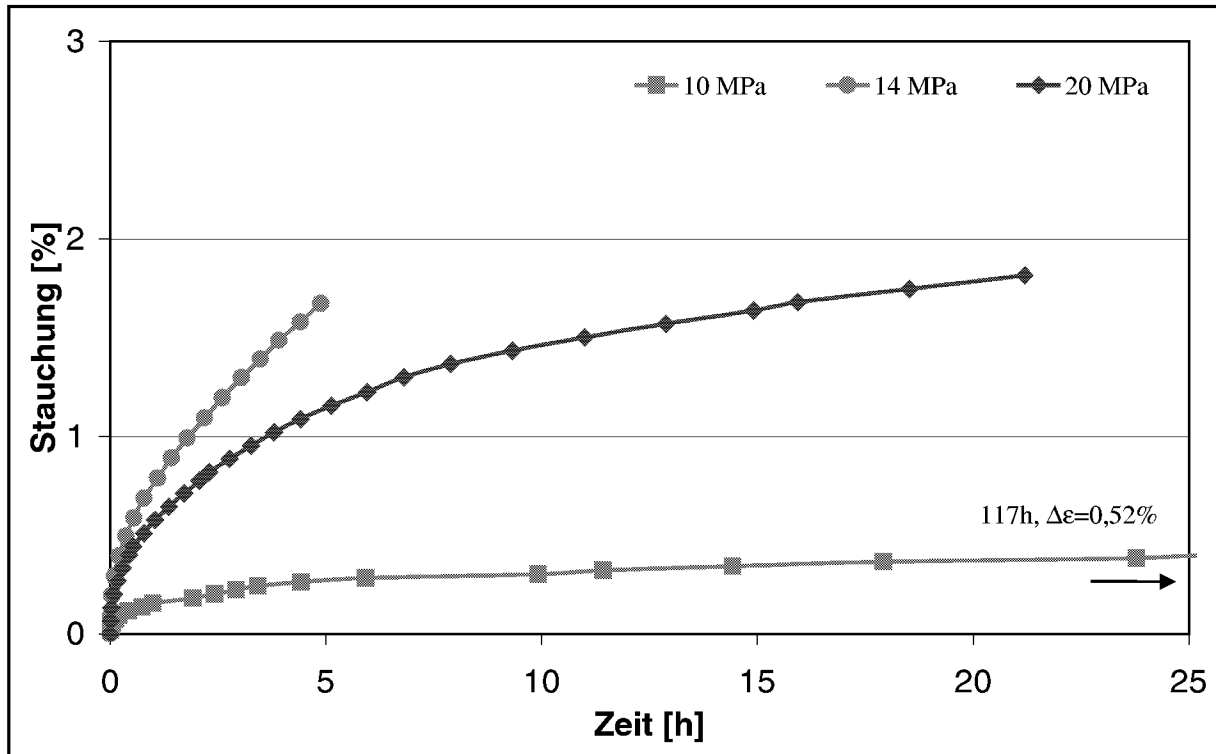


Abbildung 118: Zeitabhängiges Verformungsverhalten der separierten Korrosionsschutzschichten mit Gefüge B bei 950°C

Die separierten Schichten des Gefüges A erreichen nach etwa 1% Stauchung einen stationären Verformungsbereich. Die Schichten mit dem Gefüge B haben eine über die gesamte Versuchsdauer absinkende Stauchrate. Die minimalen Verformungsraten dieser Schichten streuen erheblich und liegen bis zu drei Größenordnungen unter den minimalen Stauchraten der Proben mit Gefüge A.

Zur Bewertung der Spannungsabhängigkeit der stationären Stauchrate für eine Verformungsgleichung

$$\dot{\varepsilon}_{kr,s} = A_N \cdot \sigma^n \quad \text{Gleichung 43}$$

sind aus den Versuchsdaten die Stauchraten durch die Differenzierung der Stauchung nach der Zeit nach der folgenden Gleichung ermittelt worden.

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\Delta \varepsilon}{\Delta t} \quad \text{Gleichung 44}$$

Die Stauchrate wurde über der Stauchung aufgetragen, wie für die separierten Schichten mit dem Gefüge A in Abbildung 119 gezeigt wird.

Die minimalen Stauchraten sind in Abbildung 120 über der Spannung aufgetragen.

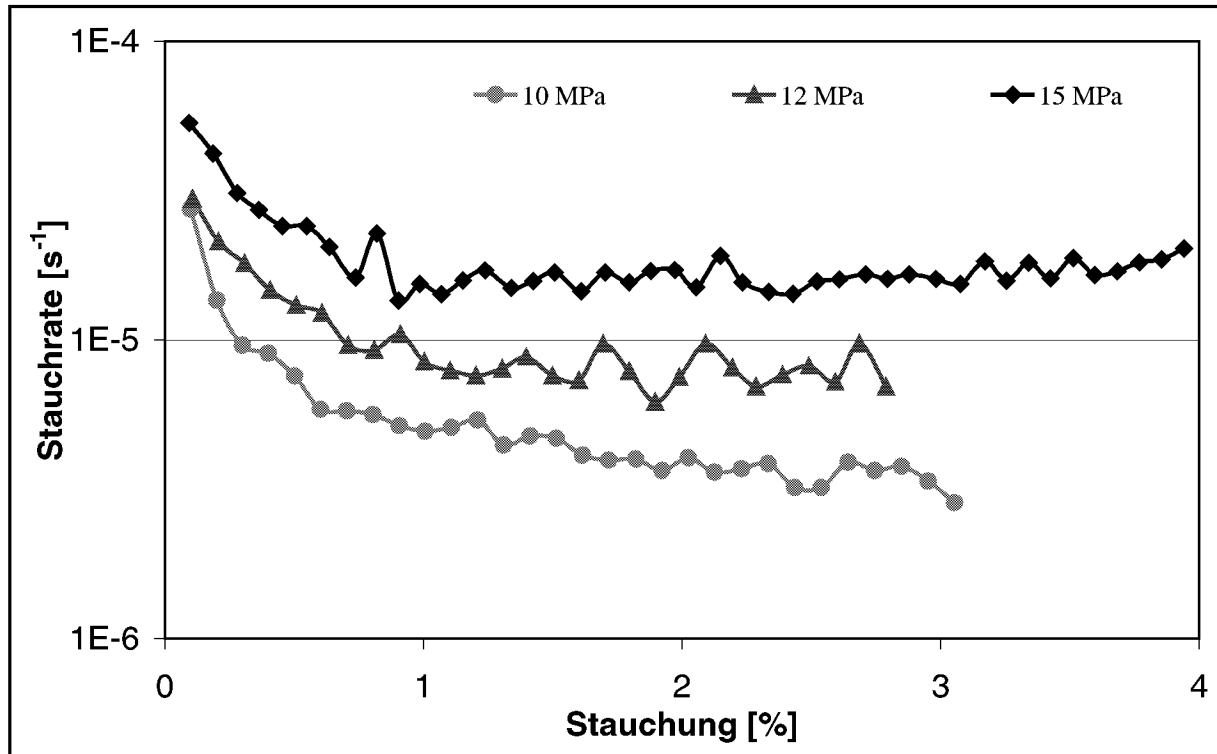


Abbildung 119: Stauchrate über der Stauchung bei 950°C von separierten Korrosionsschutzschichten mit Gefüge A

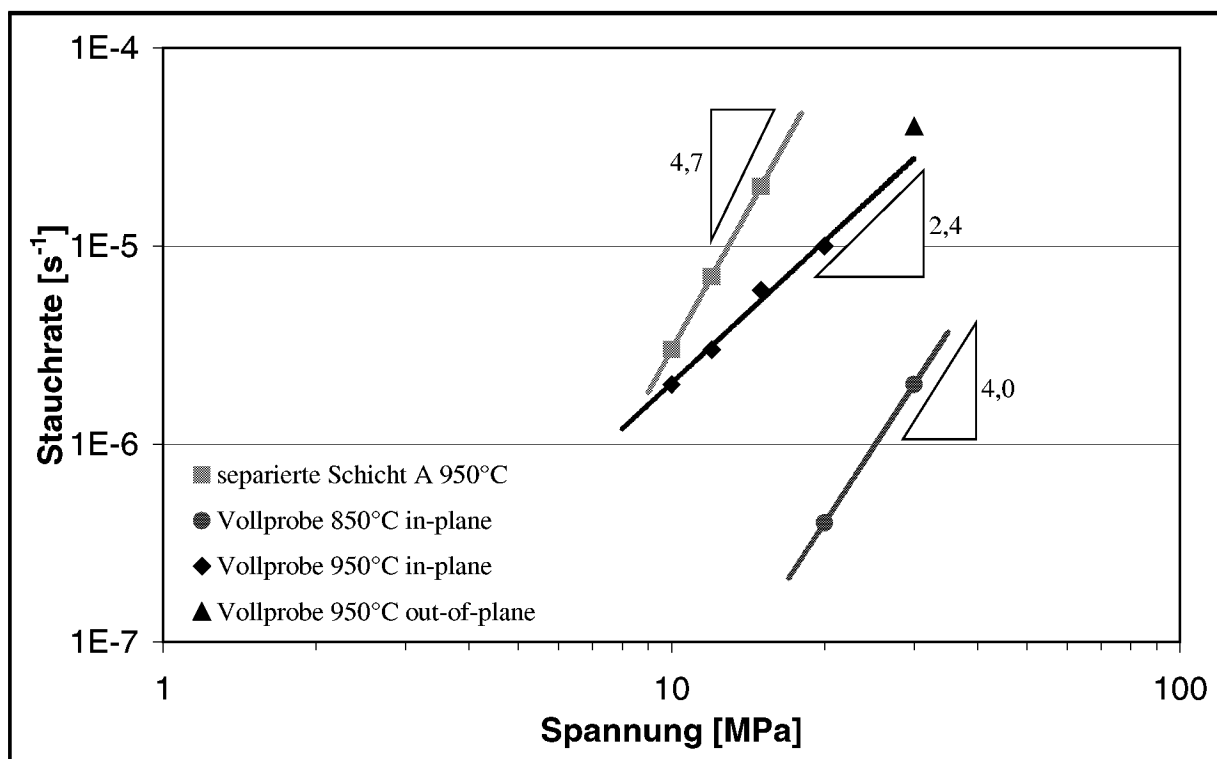


Abbildung 120: Stauchrate über der Spannung von separierten Schichten und Vollproben aus Korrosionsschutzschichtmaterial

Die mit Belastungsrichtung senkrecht zur Beschichtungsrichtung untersuchte Vollprobe zeigt keinen signifikanten Unterschied der minimalen Stauchrate im Vergleich zu den Vollproben, die mit der Belastungsrichtung parallel zur Beschichtungsrichtung geprüft worden sind. Die minimalen Stauchraten der separierten Korrosionsschutzschichten mit Gefüge A bei 950°C weichen nur wenig von denen der Vollproben, die bei gleicher Temperatur untersucht wurden, ab. Die Stauchraten dieser Schicht sind geringfügig höher als die der Vollproben. Der Unterschied ist bei kleinen Spannungen gering und steigt bei größeren Spannungen an. In dieser Auftragung ist die Spannungsabhängigkeit der Stauchrate als Spannungsexponent nach Gleichung 43 eingetragen, die in der temperaturabhängigen Beschreibung des stationären Verformungsverhaltens in Tabelle 16 für die Vollproben und die separierten Schichten mit Gefüge A aufgeführt ist.

Temperatur [°C]	$A_N [\text{MPa}^{-n} \cdot \text{s}^{-1}]$	n
850 (Vollprobe)	$2,7 \cdot 10^{-12}$	4,0
950 (Vollprobe)	$8,5 \cdot 10^{-9}$	2,4
950 (separierte Schicht)	$6,3 \cdot 10^{-11}$	4,7

Tabelle 16: Temperaturabhängige Koeffizienten der stationären Verformung

Auf der Datenbasis der Vollproben wurde der Logarithmus der Stauchrate über der reziproken absoluten Temperatur zur Bestimmung der Aktivierungsenergien nach der folgenden Gleichung in Abbildung 121 aufgetragen.

$$Q = \frac{\log \dot{\epsilon}_2 - \log \dot{\epsilon}_1}{1/T_2 - 1/T_1} \cdot R \quad \text{Gleichung 45}$$

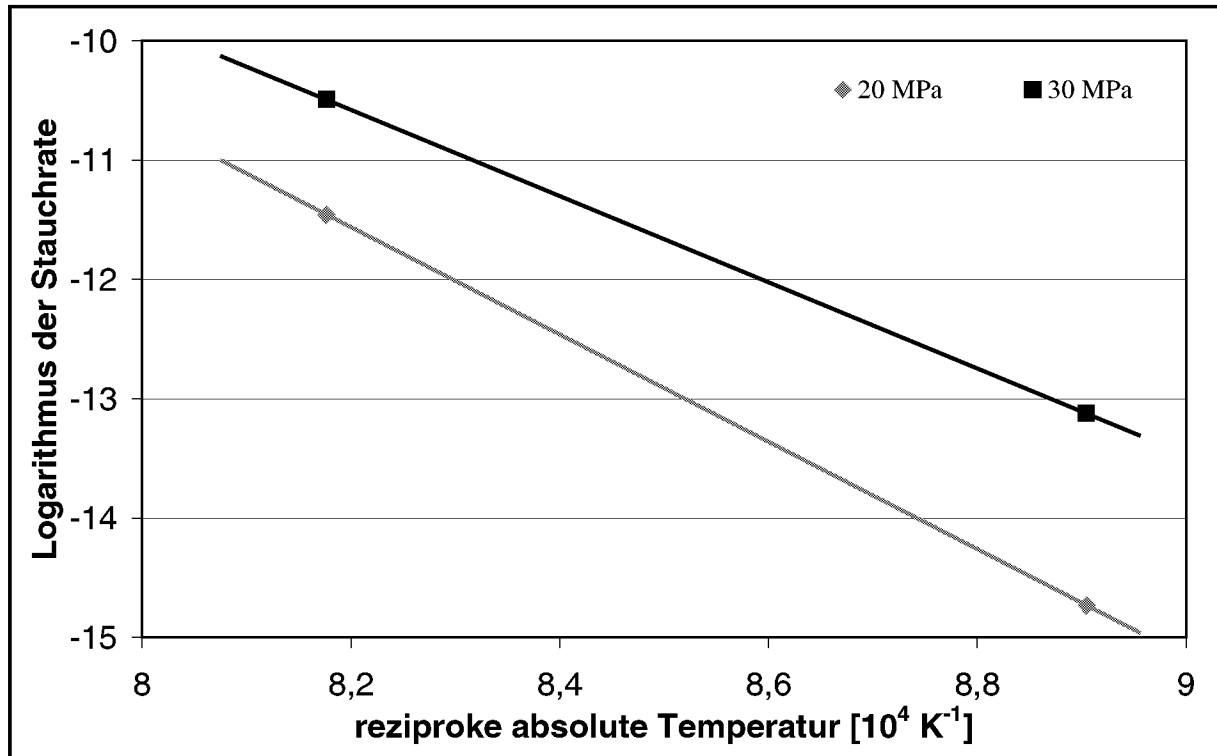


Abbildung 121: Logarithmus der Stauchrate über der reziproken absoluten Temperatur von Korrosionsschutzschichten ermittelt an Vollproben

Die Aktivierungsenergie Q der Kriechverformung im untersuchten Temperaturbereich von 850 und 950°C beträgt für die beiden Spannungen 374 bis 301 kJ/mol.

5.2.2.2 Untersuchung der Mikrostruktur des Korrosionsschutzschichtmaterials

Die Gefügeuntersuchungen sollen hier vergleichend erörtert werden. Sie haben an den separierten Schichten ergeben, dass die Korrosionsschutzschichten, trotz nominell gleicher Herstellung und Wärmebehandlung, zwei unterschiedliche Gefüge ausgebildet haben. Abbildung 122 zeigt die Mikrostruktur von bei 950°C untersuchten Korrosionsschutzschichtproben. Die Darstellung zeigt eine Vollprobe sowie eine separierte Schicht mit Gefüge A. In Abbildung 123 ist das Gefüge einer separierten Korrosionsschutzschicht mit Gefüge B dargestellt.

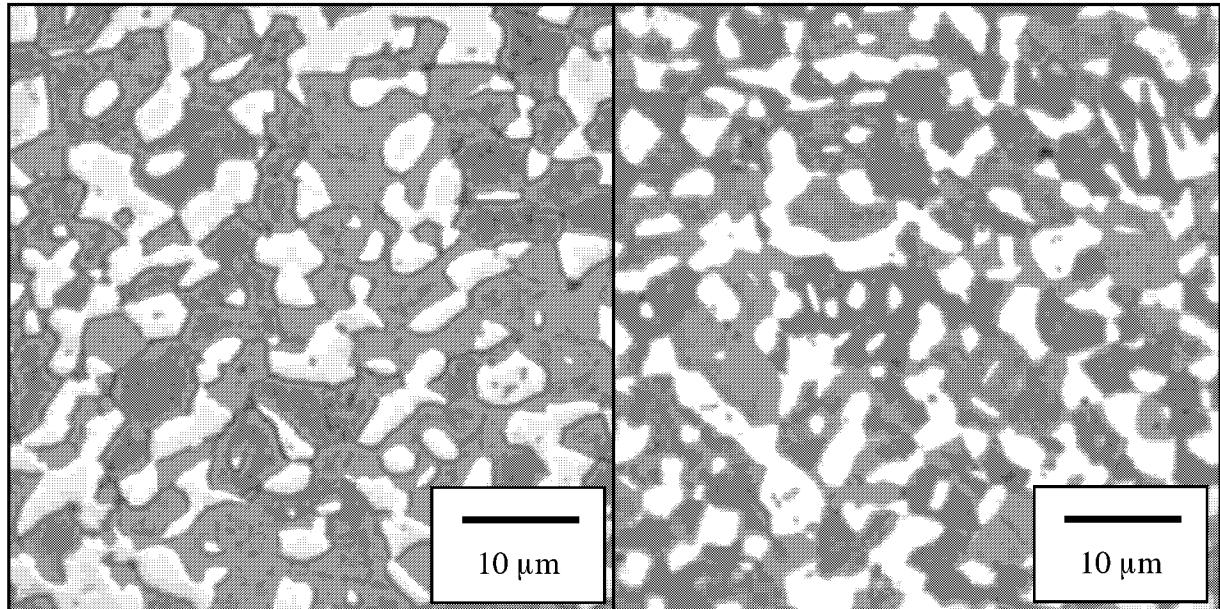


Abbildung 122: Phasenverteilung nach Druckkriechversuchen bei 950°C; Vollprobe, 2,7h, $\epsilon_{\text{ges}}=6,1\%$ (links); separierte Schicht mit Gefüge A, 0,6h, $\epsilon_{\text{ges}}=4,2\%$ (rechts)

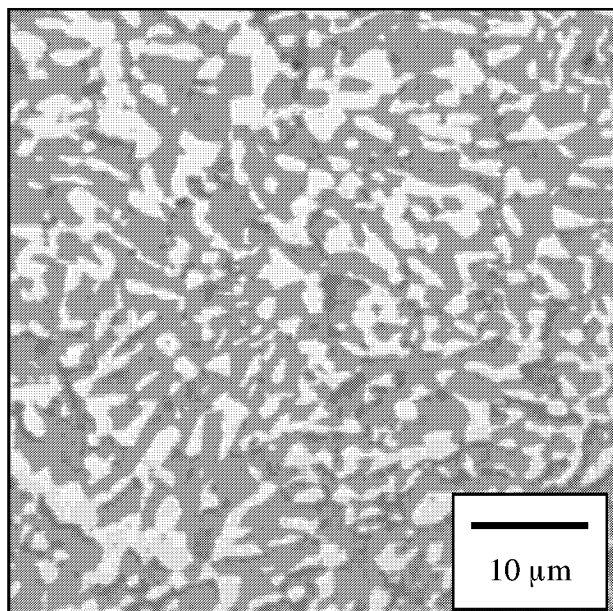


Abbildung 123: Phasenverteilung einer separierten Schicht mit Gefüge B nach Druckkriechversuchen bei 950°C; 3,5h, $\epsilon_{\text{ges}}=2,9\%$

Die Vollprobe und die separierte Schicht mit Gefüge A in Abbildung 122 haben eine ähnliche Mikrostruktur mit vielen großflächigen Ausscheidungen etwa gleicher Größe. Die Mikrostruktur der separierten Korrosionsschutzschichten mit Gefüge B in Abbildung 123 unterscheiden sich klar von Gefüge A und der Mikrostruktur der Vollprobe. Die Ausscheidungen sind länglich und fein und scheinen in lokalen Vorzugsrichtungen ausgerichtet zu sein.

5.2.2.3 Zugversuche an separierten Korrosionsschutzschichten

Das Verformungsverhalten der separierten Korrosionsschutzschichten ist untersucht worden mit dem Ziel, ausgehend von niedrigen Temperaturen, den Beginn einer Veränderung des Verformungsverhaltens von hohen Festigkeiten und niedriger Duktilität zu hohen Bruchdehnungen und sinkenden Festigkeiten bei zunehmender Spannung zu bestimmen. In Abbildung 124 sind die Spannungs-Dehnungskurven der durchgeführten Versuche aufgetragen.

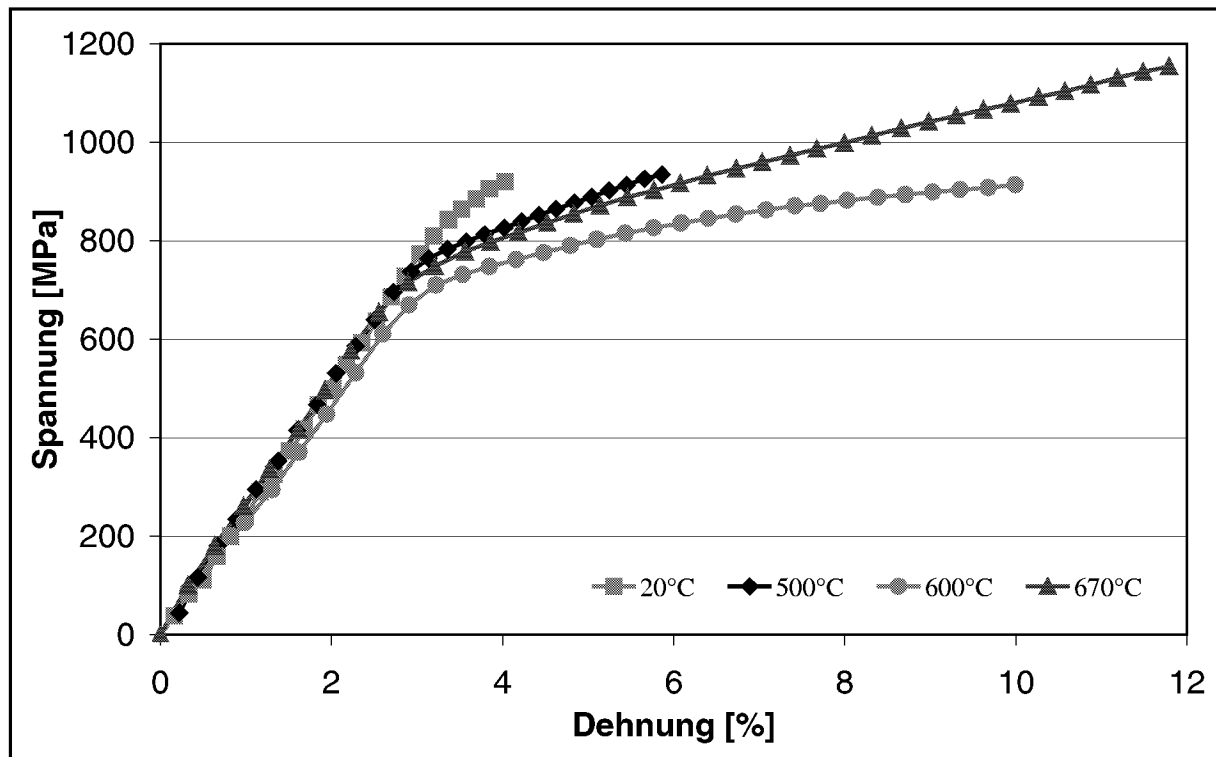


Abbildung 124: Spannungs-Dehnungskurven der separierten Korrosionsschutzschichten bei Prüftemperaturen von Raumtemperatur bis 670°C

Alle untersuchten Proben sind ohne Einschnürung gebrochen. Eine Auswertung der Spannungs-Dehnungskurven ergibt Festigkeits- und Zähigkeitskennwerte. Die Zugfestigkeit (R_m) sowie die 0,2%-Dehngrenze ($R_{p0,2}$) und die Bruchdehnung (A) sind in Abbildung 125 über der Temperatur dargestellt. In Abbildung 126 ist die Entwicklung des aus den Spannungs-Dehnungskurven ermittelten Elastizitätsmoduls über der Temperatur aufgetragen.

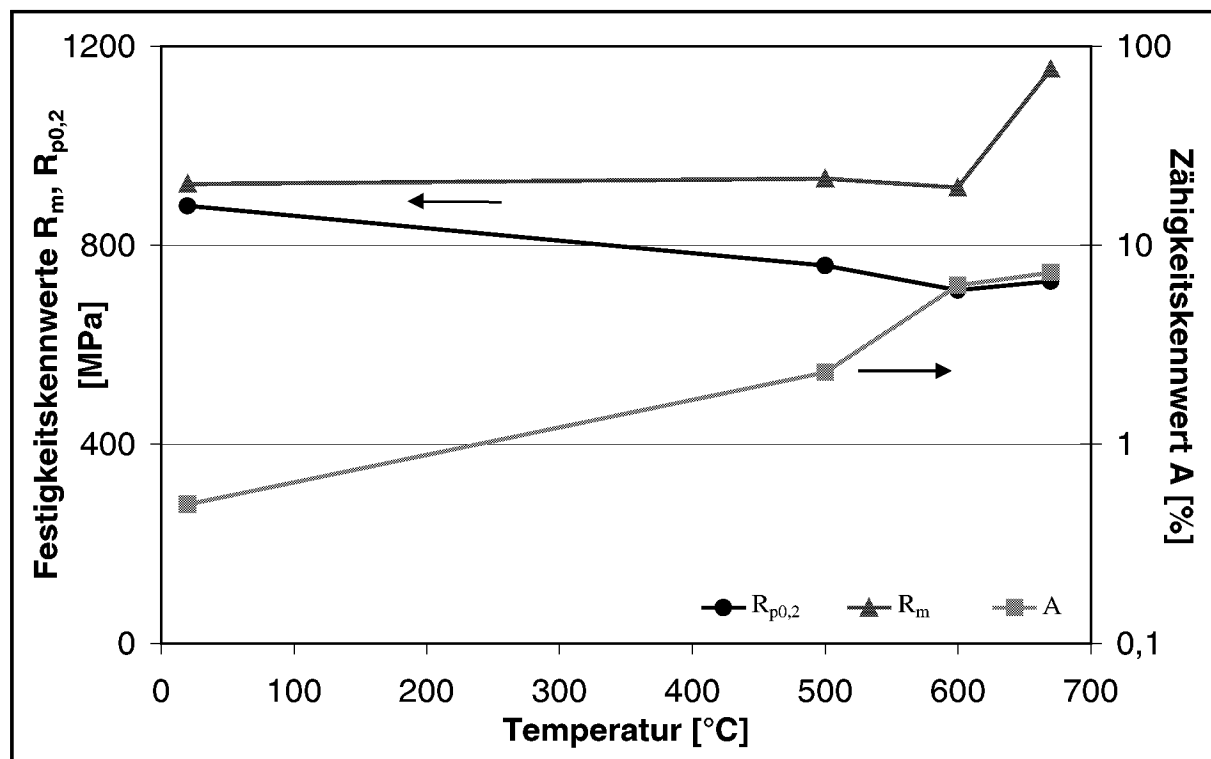


Abbildung 125: Festigkeits- und Zähigkeitskennwerte der separierten Korrosionsschutzschichten

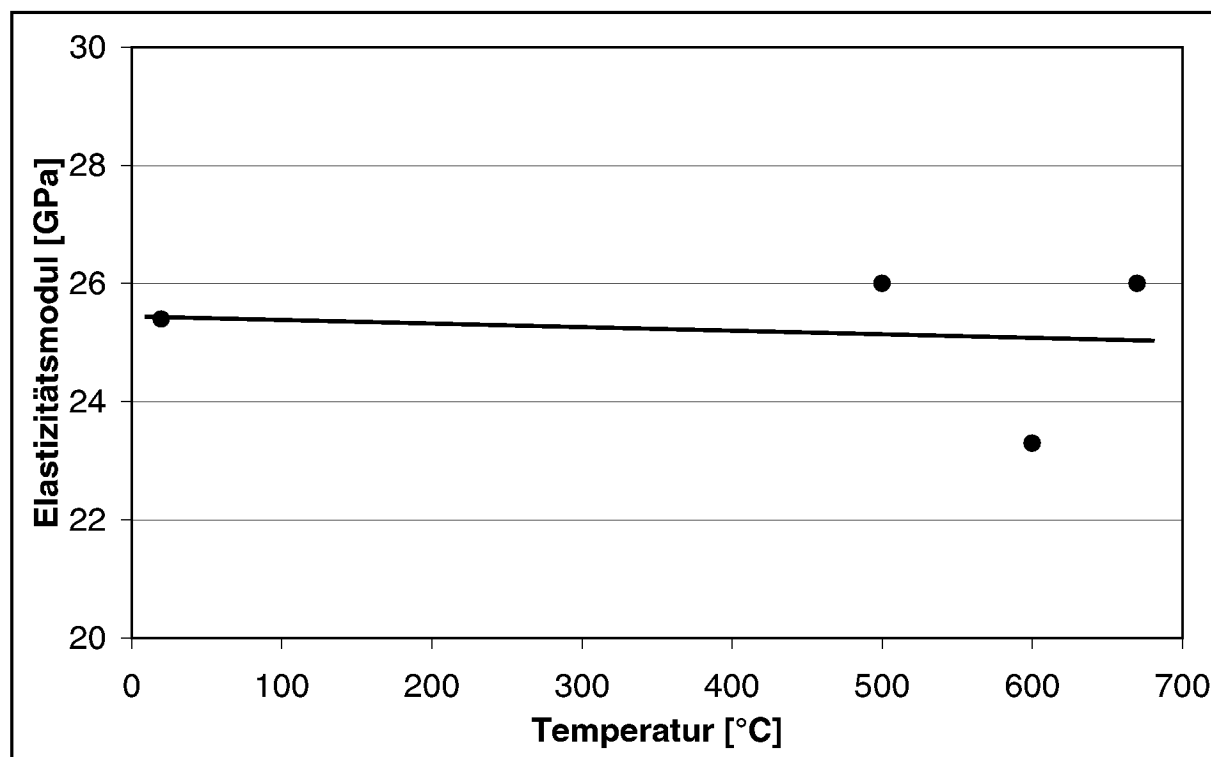


Abbildung 126: Elastizitätsmodul der separierten Korrosionsschutzschichten

6 Diskussion

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen ist von der Annahme ausgegangen worden, dass mit TMF-Versuchen das Verhalten einer Komponente mit Beschichtungssystem, wie sie in modernen Industriegasturbinen eingesetzt wird, am besten zu beschreiben ist. Bisher gibt es jedoch keine genormten Vorgaben zur Durchführung von TMF-Versuchen. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, wie experimentell vorgegangen werden kann, um einen solchen TMF-Versuch durchzuführen.

Zur Beurteilung steht das Werkstoffsystem einer Turbinenschaufel mit Wärmedämmschicht, wie es derzeit im Interesse der Hersteller industrieller Gasturbinen liegt. In modernen Gasturbinen wird eine solche Komponente aus einer einkristallinen Nickelbasis-Legierung als Strukturwerkstoff und einer metallischen Korrosionsschutzschicht, die als Haftvermittlerschicht zu der keramischen Wärmedämmschicht wirken soll, aufgebaut sein.

Soll das Verformungs- und Schädigungsverhalten eines solchen Schichtverbundes verstanden werden, muss auch separat das Verhalten der einzelnen Werkstoffe des Systems untersucht werden. Dabei gewinnt immer mehr das Ermüdungsverhalten der Komponenten bei der Auslegung an Bedeutung.

Die Belastungen in TMF-Versuchen rufen andere Schädigungen in den metallischen Komponenten und der keramischen Wärmedämmschicht hervor als isotherme LCF-Versuche an den Randtemperaturen des TMF-Versuchs. Die Ermüdungslebensdauer des untersuchten Systems aus der einkristallinen Nickelbasis-Legierung CMSX-4 mit Wärmedämmschichtsystem ist unter TMF-Belastung deutlich geringer als die Bruchzyklenzahlen des Beschichtungssystems unter LCF-Belastung bei 450 und 950°C. Die verringerte Lebensdauer des Schichtsystems unter TMF-Belastung wird auf die Zyklisierung der Temperatur um die Spröd-Duktil-Übergangstemperatur der Korrosionsschutzschicht zurückgeführt /106/. Der Übergang des Verformungsverhaltens der in dieser Arbeit untersuchten Korrosionsschutzschicht mit der chemischen Zusammensetzung von 48,3% Ni, 21,1% Co, 17,1% Cr, 12,6% Al, 0,61% Y und 0,4% Hf liegt bei einer Temperatur von etwa 500°C, bei der die Bruchdehnungen dieser Legierung größer zu werden beginnen.

Unterhalb der Übergangstemperatur verfügt die Korrosionsschutzschicht über eine hohe Streckgrenze. Das Verformungsverhalten ist spröde mit geringen Bruchdehnungen und die Ermüdungslebensdauer des Beschichtungsmaterials ist verglichen mit einem einkristallinen Grundwerkstoff gering /107/. Die bei Belastung des einkristallinen Grundwerkstoffs resultierenden Spannungen liegen bei den bei 450°C durchgeführten Versuchen noch deutlich unter der Streckgrenze, so dass eine rein elastische Verformung aus der Spannungs-Dehnungshysteresis abgeleitet werden kann. Die isothermen LCF-Versuche an beschichteten Proben aus CMSX-4 bei 450°C zeigen eine vermehrte Rissbildung in der Korrosionsschutzschicht, deren scharfe Risse vorwiegend in der bei niedrigen Temperaturen spröden β -NiAl-Phase verlaufen. Die Verringerung der Ermüdungslebensdauer der Proben mit Korrosionsschutzschicht im Vergleich zu unbeschichteten Proben bei gleicher Wärmebehandlung ist ein Hinweis auf die geringere Ermüdungsbeständigkeit der Korrosionsschutzschicht.

Bei hohen Temperaturen ist die Korrosionsschutzschicht sehr duktil, die Streckgrenze ist oberhalb des Spröd-Duktil-Übergangs auf niedrige Spannungen gesunken /11/. Zudem ist das Korrosionsschutzschichtmaterial ausgesprochen kriechfreudig. Der einkristalline Grundwerkstoff erfährt auch bei der hohen Temperatur von 950°C vorwiegend elastische Verformung. Die deutlich über den durch die aufgebrachten Belastungen hervorgerufenen Spannungen liegende Dehngrenze lässt als Ursache des äußerst geringen plastischen Verformungsanteils, der in der Spannungs-Dehnungshysterese erkennbar ist, Kriechvorgänge möglich erscheinen. Die isotherme Ermüdungsbeständigkeit der Korrosionsschutzschicht ist der des Grundwerkstoffs überlegen oder gleich, wie aus isothermen LCF-Versuchen bei hohen Temperaturen an Korrosionsschutzschichtmaterial und einer stängelkristallinen Nickelbasis-Legierung abgeleitet werden kann /40/. Die in dieser Arbeit durchgeführten isothermen LCF-Versuche bei 950°C an beschichteten Proben aus CMSX-4 ergeben, insbesondere bei großen Dehnungsschwingbreiten, eine höhere Ermüdungslebensdauer der mit Korrosionsschutzschicht beschichteten Proben im Vergleich zum unbeschichteten Grundwerkstoff. Unter LCF-Belastung bei 950°C entsteht eine starke Rissbildung im Grundwerkstoff, während die Korrosionsschutzschicht wenig geschädigt ist. Die hohe Ermüdungslebensdauer der Korrosionsschutzschicht bei hohen Temperaturen kann, einerseits auf das niedrige Spannungsniveau in der Schicht aufgrund der niedrigen Dehngrenze, andererseits auf den lokalen Spannungsabbau vor der Risspitze durch plastische Verformbarkeit und Spannungsrelaxation durch die hohe Kriechfreudigkeit der Korrosionsschutzschicht erklärt werden. Nach langen Versuchen mit kleiner Dehnungsschwingbreite nimmt die Risslänge und -anzahl in der Korrosionsschutzschicht relativ zur Schädigung des Grundwerkstoffs durch Risse an der Probeninnenseite zu. Die geringere Ermüdungsbeständigkeit der Korrosionsschutzschicht bei diesen kleinen Dehnungsschwingbreiten kann möglicherweise auf den Einfluss der Oxidation und die damit einhergehenden Gefügeveränderungen durch Aluminiumverarmung in den oberflächennahen Bereichen der Korrosionsschutzschicht und besonders in der Umgebung der Risse gedeutet werden. Der Rissfortschritt läge dann maßgeblich in einer nach chemischer Zusammensetzung und Eigenschaften vom ursprünglichen Beschichtungswerkstoff unterschiedlichen Zone, so dass die Ermüdungsbeständigkeit von dieser der γ -Phase ähnlichen Zone bestimmt wäre.

In den TMF-Versuchen der in dieser Arbeit angewendeten Versuchsführung, out-of-phase, werden die metallischen Komponenten bei 950°C auf Druck belastet und stehen bei 450°C unter Zugspannung. Die Schädigung nach TMF-Belastung besteht in längeren Rissen an der Probeninnenseite im Grundwerkstoff und kürzeren Rissen in der Korrosionsschutzschicht, was zu der Annahme führt, dass Risse im Grundwerkstoff zum Versagen der Wärmedämmschichtsysteme unter TMF-Belastung führen /107/. Die Untersuchung der Risspitzen nach LCF-Versuchen bei 450 und 950°C sowie nach TMF-Versuchen zeigt eine Überlagerung der beobachteten Rissformen der LCF-Versuche bei den beiden Temperaturen zu den Rissen in den Proben unter TMF-Belastung. Der Rissgrund der Risse in der Korrosionsschutzschicht nach LCF-Versuchen bei 950°C ist oxidiert und von einer an Aluminium verarmten Schicht umgeben. Die Risse wirken an ihrer Spitze abgerundet, ohne dass eine scharfe Risspitze

erkennbar ist. Im Gegensatz dazu befindet sich vor dem ebenfalls oxidierten Rissgrund der Risse in der Korrosionsschutzschicht nach TMF-Versuchen eine scharfe Rissspitze. Diese Rissspitze gleicht der Rissform in der Korrosionsschutzschicht nach LCF-Versuchen bei 450°C und reicht aus der von der Oxidation beeinflussten Zone um den Rissgrund bis in den Beschichtungswerkstoff. Ebenso ist im Grundwerkstoff CMSX-4 nach LCF-Versuchen bei 950°C keine Rissspitze außerhalb der mit Oxid gefüllten Risse erkennbar, nach TMF-Versuchen ist jedoch ebenso wie in der Korrosionsschutzschicht eine Rissspitze der oxidierten Zone vorgelagert. Eine schematische Ansicht der nach verschiedenen Versuchen in der Korrosionsschutzschicht vorgefundenen Risse ist in Abbildung 127 dargestellt.

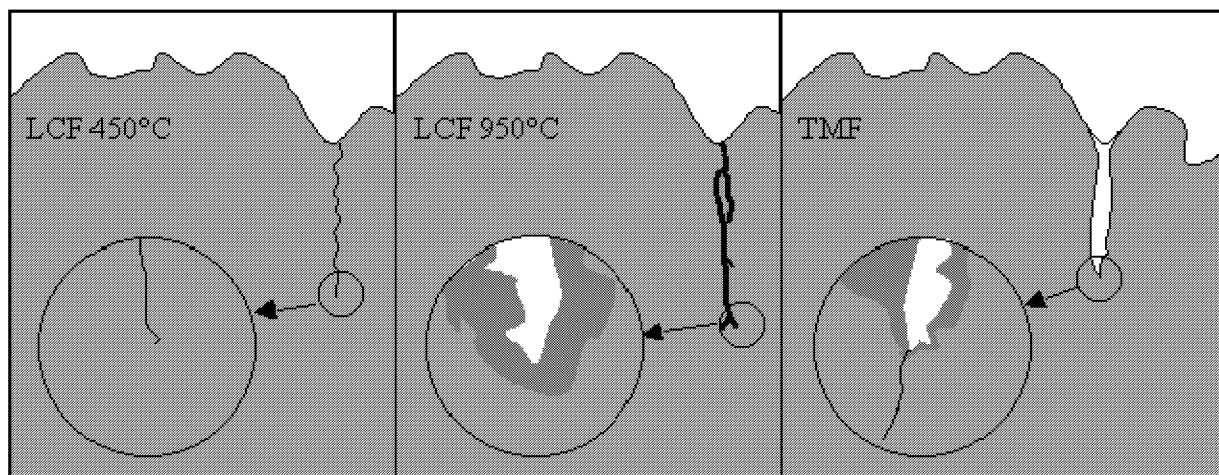


Abbildung 127: Schematische Darstellung der Risse der Korrosionsschutzschicht nach unterschiedlichen Belastungen

Zudem sind die Risse im Grundwerkstoff und der Korrosionsschutzschicht nach TMF-Versuchen aufgeweitet. Die Ursachen dieser unterschiedlichen Rissformen sind die unterschiedlichen Verformungseigenschaften der Werkstoffe bei den beiden Temperaturen des TMF-Versuchs. Die geringen Festigkeiten der Korrosionsschutzschicht bei 950°C erlauben es nicht, plastische Verformungen rückgängig zu machen und Risse unter Druckspannung zu schließen, während bei isothermer LCF-Belastung die Verformungen durch Zug- und Druckspannungen symmetrisch aufgebracht werden. Wie aus der Spannungsamplitude der TMF-Versuche ersichtlich ist, verlagert sich so das Spannungsniveau im Verlauf der Zyklen in den Zugspannungsbereich. Die für ein untersuchtes Schichtsystem aufgenommenen Spannungen resultieren aus der Belastung aller Komponenten des Schichtverbunds, vorwiegend jedoch aus dem Verformungsverhalten des Grundwerkstoffs. Da der Unterschied der Verformungseigenschaften für die Korrosionsschutzschicht mit dem Spröd-Duktil-Übergangsverhalten aber besonders ausgeprägt ist, muss sich diese Entwicklung in der Korrosionsschutzschicht noch stärker einstellen. Aus dieser Überlegung lassen sich die aufgeweiteten Risse sowohl des Grundwerkstoffs als auch der Korrosionsschutzschicht erklären. Durch die Verschiebung des gesamten Spannungsniveaus in den Zugbereich können diese Risse nicht mehr geschlossen werden. Während die Risse im Grundwerkstoff auf der unbeschichteten Innenseite keilförmig geöffnet sind, scheint die Wärmedämmschicht auf der Oberfläche der

Korrosionsschutzschicht eine Aufweitung des Risses an der Grenzfläche zu behindern. Daher erscheinen die Risse in der Korrosionsschutzschicht eher in der Mitte bauchig als keilförmig geöffnet.

Auch die Schädigung der keramischen Wärmedämmschicht ist nach TMF-Belastung anders als nach isothermer LCF-Belastung. Zunächst ist festzustellen, dass die keramische Wärmedämmschicht nach LCF-Versuchen vor allem durch kaum geöffnete senkrechte Risse geschädigt ist. Laterale Risse in der Oxidschicht finden sich erst nach langen Versuchszeiten, so dass die in der Literatur /91/, /92/ häufig genannte Entwicklung von radialen Zugspannungen im Einflussbereich der Grenzfläche in Folge der Wachstumsspannungen einer aufwachsenden Oxidschicht als Ursache dieser Risse angenommen werden kann. Die Wärmedämmschicht platzt auch nach langen LCF-Versuchen nicht ab, bevor der Grundwerkstoff versagt. Im Gegensatz zu den isothermen LCF-Versuchen versagt die Wärmedämmschicht unter TMF-Belastung durch Abplatzen, noch bevor der Grundwerkstoff versagt. Weit geöffnete senkrechte Risse verlaufen durch die keramische Wärmedämmschicht, die durch in der Deckschicht zumeist oberhalb der Grenzfläche verlaufende laterale Risse delaminiert ist. Zwei Beobachtungen zeigen, dass diese Schädigung nicht im Verlauf der ersten Zyklen auftritt. Einerseits sind die Wärmedämmschichten auf den vor dem Grundwerkstoffversagen nach 10 und 50 Zyklen ausgebauten Proben nahezu nicht geschädigt, andererseits zeigt die Schallemissionsanalyse mit zunehmender Zyklenzahl eine sukzessiv steigende Anzahl der emittierten Schallsignale, die vorwiegend in der Abkühlphase des TMF-Zyklus auftreten.

Auch in der keramischen Wärmedämmschicht scheint sich im Verlauf der TMF-Belastung eine Veränderung der Spannungssituation einzustellen, die zu kritischen Zuständen führt. Diese Annahme wird durch die mit der Finite-Elemente-Methode durchgeführten Berechnungen der Spannungen unter TMF-Belastung und LCF-Belastung unterstützt. Die axialen und tangentialen Zugspannungen bei Versuchsbeginn sind aufgrund des größeren Temperaturunterschieds und der größeren thermisch induzierten Spannung in der Wärmedämmschicht im LCF-Versuch bei 950°C höher als im TMF-Versuch mit der Starttemperatur von 700°C. Die Überlagerung der mechanischen Dehnungen mit thermischen Dehnungen führt nun dazu, dass die Wärmedämmschicht in axialer Richtung wie im LCF-Versuch unter Zugschwellbelastung, in tangentialer Richtung jedoch unter Zug-Druck-Wechselbelastung liegt. Die Wärmedämmschicht steht bei 450°C unter tangentialen Druckspannungen, die gleichzeitig mit geringen Zugspannungen in radialer Richtung auftreten. Bei 950°C bestehen hohe tangentielle Zugspannungen in der Wärmedämmschicht. Insbesondere diese tangentialen Spannungen verändern sich vom ersten in den zweiten Zyklus in Richtung Druckbereich und zeigen damit auch den Einfluss des unterschiedlichen Verformungsverhaltens bei den beiden Randtemperaturen. Aus diesen Berechnungen und der Schädigung der Wärmedämmschicht, die in Segmentierungsrissen bis nahe an die Grenzfläche vorgefunden wurden und die teilweise in lateraler Richtung weiterverliefen, kann auf den Schädigungsverlauf geschlossen werden. Bei der axialen Zugspannung bei 950°C, die eventuell durch die höhere Versinterung der Oberfläche unterstützt wird, entsteht ein Segmentierungsriß. Dieser erreicht grenzflächennahe

Bereiche und setzt sich unter der zunehmenden tangentialen Druckspannung bei 450°C als lateraler Riss fort.

Aufgrund dieser für die Belastung in TMF-Versuchen charakteristischen Druckspannungen und deren Einfluss auf das Schädigungsverhalten der keramischen Wärmedämmschicht ist eine genauere Untersuchung der bisher nicht vollständig beschriebenen Eigenschaften der plasmagespritzten keramischen Wärmedämmschicht notwendig.

Die Untersuchung des Verformungsverhaltens der Wärmedämmschicht unter konstanter Last in Druckkriechversuchen zwischen Raumtemperatur und 1150°C hat für den Temperaturbereich bis 1050°C einen primären Verformungsbereich mit beständig abnehmenden Stauchraten über die gesamte Versuchsdauer ergeben. Auch bei einer Temperatur von 1150°C stellte sich für eine Gesamtstauchung bis 2,5% kein stationärer Verformungsbereich ein. Erst ab dieser Gesamtstauchung wurde eine über einen längeren Verformungsbereich konstante Stauchrate festgestellt. Die Ausdehnung des primären Verformungsbereichs bis zu einer Gesamtstauchung von 2,5% für die untersuchten plasmagespritzten Wärmedämmschichten ist vergleichbar mit der von dicht gesintertem, teilstabilisiertem 3 mol% (5,5 Gew.%) $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ mit Stauchungen zwischen 1 und 4% /76/ und größer als der von vollstabilisiertem 8 mol% (13,5 Gew.%) $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ bei etwa 0,2% /73/.

Für die praxisnahe Anwendung der Wärmedämmschichten sind aufgrund des ausgedehnten primären Verformungsbereichs nur solche Stauchungen relevant, bei denen sich die Wärmedämmschicht noch im primären Verformungsbereich befindet. Dieses primäre Verformungsverhalten kann durch eine empirische Gleichung der folgenden Form beschrieben werden:

$$\dot{\epsilon}_{kr,p}(t) = A_p \cdot \sigma^{n_p} \cdot t^{-s} \quad \text{Gleichung 46}$$

Die Koeffizienten dieser Gleichung werden für Temperaturen von 950 bis 1150°C und Spannungen von 40 bis 120 MPa in dieser Arbeit zur Verfügung gestellt. Diese Parameter dienen ausschließlich der empirischen Beschreibung des zeitabhängigen Verformungsverhaltens im primären Verformungsbereich. Der Spannungsexponent des primären Verformungsbereichs der untersuchten, plasmagespritzten Wärmedämmschichten von 0,46 bis 1,75 ist daher nicht geeignet, Aussagen zu einem Mechanismus der Verformung abzuleiten.

Weitere Ergebnisse sind die aus den Verformungsversuchen bei Entlastung ermittelten Elastizitätsmoduln der Wärmedämmschicht, die für Temperaturen von Raumtemperatur bis 1150°C ermittelt worden sind. Mit zunehmender Stauchung wurde bei Temperaturen ab 950°C eine deutliche Erhöhung der Elastizitätsmoduln nachgewiesen (Faktor 2,5 bei 1150°C). In die Untersuchungen sind für 100 beziehungsweise 1000 Stunden bei 1050°C vorausgelagerte Wärmedämmschichten einbezogen worden. Der Elastizitätsmodul der vorausgelagerten Wärmedämmschichten ist vor Druckkriechversuchen größer als der der im Ausgangszustand geprüften Schichten. Nach größeren Stauchungen in Druckkriechversuchen ergeben jedoch beide Schichten etwa gleiche Elastizitätsmoduln. Der Einfluss der Stauchung auf die Zunahme des Elastizitätsmoduls überwiegt deutlich den Einfluss einer vorhergegangenen Vorauslagerung von bis zu 1000 Stunden bei 1050°C (Faktor 2,5 durch Stauchung zu Faktor 1,5 durch Vorauslagerung bei 1050°C).

Mit den Ergebnissen zum Verformungsverhalten in Druckkriechversuchen, zur Spannungsrelaxation und zum Elastizitätsmodul wurde ein im Folgenden beschriebenes Modell des Verformungsverhaltens für plasmagespritzte Wärmedämmschichten erarbeitet. Die Grundlage dieses Modells ist die Annahme einer Veränderung der Defektstruktur in der Wärmedämmschicht durch die Stauchung, die zu einer Änderung des Verformungswiderstandes führt.

Eine Wärmedämmschicht besteht aus aneinander liegenden Spritzfladen, die teilweise miteinander verbunden und teilweise durch Risse und Poren voneinander getrennt sind.

Als Arbeitshypothese wird angenommen, dass mit zunehmender Druckverformung die Kontaktflächen der Spritzfladen senkrecht zur angelegten Spannung kontinuierlich zunehmen. Eine Vergrößerung dieser Kontaktflächen, deren Anteil an der Oberfläche der Spritzfladen im unbelasteten Zustand insgesamt etwa 20% beträgt /51/, kann sich durch das Schließen von Rissen senkrecht zur Belastung oder durch das Verkleinern von Hohlräumen vollziehen. Dabei sind wahrscheinlich eine Reihe von geometrischen Anpassungsprozessen notwendig. Es wird angenommen, dass geometrische Anpassungsvorgänge stattfinden, weil

- Rissufer von Rissen in einem Fladen nicht passgenau gegenüberliegen,
- gegenüberliegende Flächen zweier Fladen um einen Hohlraum oder Riss senkrecht zur Spannungsrichtung ebenfalls nicht zueinander passen und
- mit der Materialbewegung senkrecht zur Spannungsrichtung auch eine Relativbewegung nebeneinander liegender Fladen parallel zur Belastungsrichtung (Fladengleiten) verbunden ist.

Bei der geometrischen Anpassung soll zunächst zwischen hohen und niedrigen Temperaturen unterschieden werden.

Bei niedrigen Temperaturen verhalten sich die einzelnen Fladen rein elastisch. Eine plastische oder eine Kriechverformung findet nicht statt. Die geometrische Anpassung kann nur durch lokale elastische Verzerrung oder lokalen Bruch von geometrischen Vorsprüngen eintreten, wenn die lokal stark überhöhte Spannungskonzentration die Bruchfestigkeit übersteigt. Ebenso kann es beim Abgleiten von Fladen gegeneinander zur Brüchen von Verhakungen kommen. Mit diesen Vorgängen ist auch stets eine Reibung an in Kontakt stehenden Flächen mit einer Relativbewegung verbunden.

Die makroskopische Werkstoffantwort bei Anlegen einer Drucklast bei niedriger Temperatur ergibt eine sich zeitlich verändernde Stauchung, die mit einer gewissen Verformungsrate beginnt und nach einiger Zeit zum Stillstand kommt. Die Beobachtungen der Literatur stimmen mit dieser Überlegung überein. Rejda /108/ fand zeitabhängige irreversible Verformung in Relaxationsversuchen von Raumtemperatur bis 800°C. Mannsmann /51/ und Choi /109/ weisen zeitabhängige Verformung bei Raumtemperatur aus, die möglicherweise zum Teil reversibel ist. Nicht eindeutig ist in der Literatur geklärt, ob dieses athermische Verhalten ausschließlich eine bleibende Verformung zur Folge hat oder teilweise reversibel ist. In dieser Arbeit wird gezeigt, dass sich eine zeitabhängige Verformung bei Raumtemperatur eingestellt hat, aber kein Relaxationsverhalten im gleichen Stauchungszustand auftritt.

Bei hohen Temperaturen kann es im Gegensatz zu niedrigen Temperaturen zu Plastifizierungen oder Kriechprozessen in den Fladen kommen, die eine flexiblere geometrische Anpassung

sung ermöglichen. Eine lokal hohe Spannungskonzentration an bereits vorhandenen Kontakten kann zu einer lokalen Verformung und einer Anpassung gegenüberliegender Rissufer und Fladenflächen führen. Dadurch wird eine größere Zunahme der inneren Kontaktflächen ermöglicht als bei niedriger Temperatur.

Es wird zunächst davon ausgegangen, dass zu Beginn einer Verformung unter konstanter Drucklast die beschriebenen Rissschließ- und Anpassungsprozesse die makroskopische Verformungsrate bestimmen. Mit zunehmender Druckverformung und der Zunahme der inneren Kontaktfläche erhöht sich der Verformungswiderstand und der Beitrag zur makroskopischen Verformungsrate durch diese Vorgänge sinkt. Gleichzeitig werden lokale Spannungsüberhöhungen abgebaut, der Anteil der Verformung des Fladenvolumens durch thermisch aktivierte Kriechprozesse nimmt zu. Ist der Verformungswiderstand durch die Zunahme der Kontaktfläche so groß geworden, dass der Beitrag zur Verformungsrate durch Rissschließvorgänge den Wert der Kriechverformungsrate im Fladenvolumen erreicht, so beginnt die Verformung im Spritzfladen das makroskopische Verhalten zu dominieren.

Zusammengefasst besagen diese Vorstellungen, dass der primäre Verformungsbereich von plasmagespritzten Wärmedämmschichten durch Rissschließ- und Anpassungsprozesse, der sekundäre Verformungsbereich durch Kriechverformung in den Fladen beherrscht wird.

In Abbildung 128 sind für hohe ($> 1050^\circ\text{C}$) und tiefe ($< 600^\circ\text{C}$) Temperaturen die mikrostrukturellen Vorgänge mit dem Verlauf der Stauchraten über der Zeit beziehungsweise der Stauchung aufgetragen.

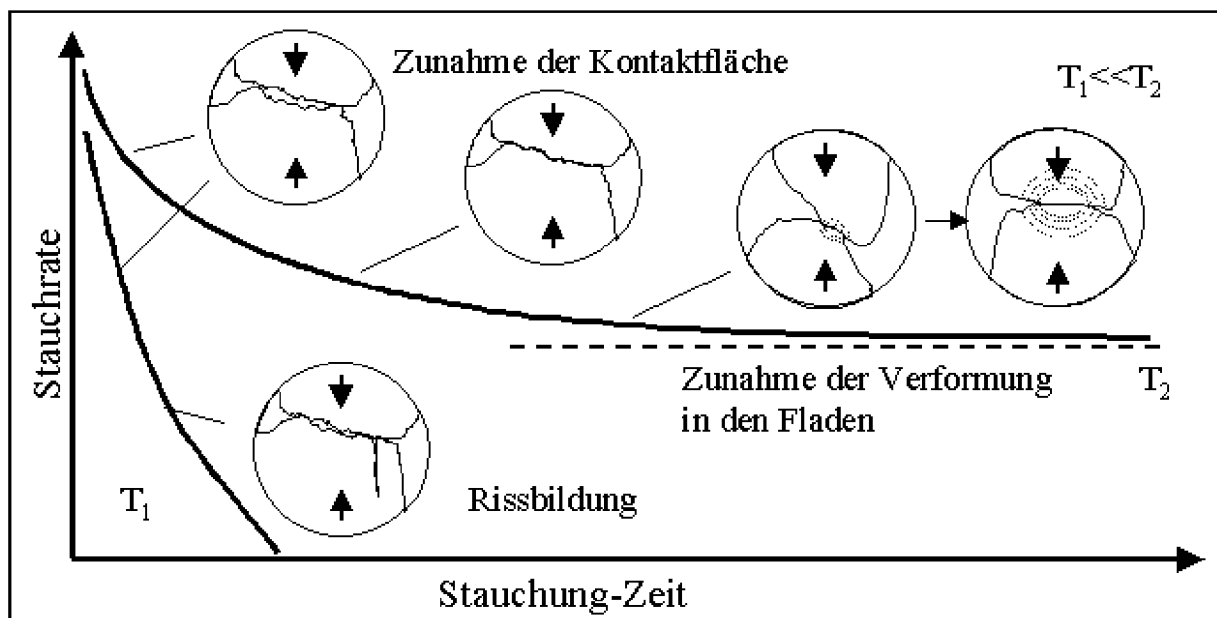


Abbildung 128: Mikrostrukturelle Vorgänge im Verlauf der Stauchung bei hohen und niedrigen Temperaturen

Sollte diese Auffassung das Materialverhalten in wesentlichen Aspekten richtig widerspiegeln, so sollten die experimentell ermittelten sekundären Verformungsraten von plasmagespritzten Wärmedämmschichten zumindest vergleichbar mit denen von dicht gesintertem Material sein. Um diesen Vergleich durchzuführen, wird auf die in der Literaturübersicht

zusammengestellten, minimalen Verformungsrate von dicht gesinterter Zirkonoxidkeramik zurückgegriffen. Die in den Verformungsversuchen bei 1150°C bestimmten stationären Stauchraten sind größer als die bei vergleichbaren Temperaturen und Spannungen an dicht gesintertem vollstabilisiertem 8 mol% (13,5 Gew.%) $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ermittelten Verformungsrate. Die Verformungsrate der plasmagespritzten Wärmedämmschicht liegen aber in der gleichen Größenordnung wie die von einigen teilstabilisierten 3 mol% (5,5 Gew.%) $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. In Abbildung 129 sind die Verformungsrate über der Korngröße für eine Temperatur von 1200°C und 75 MPa Spannung zusammengestellt.

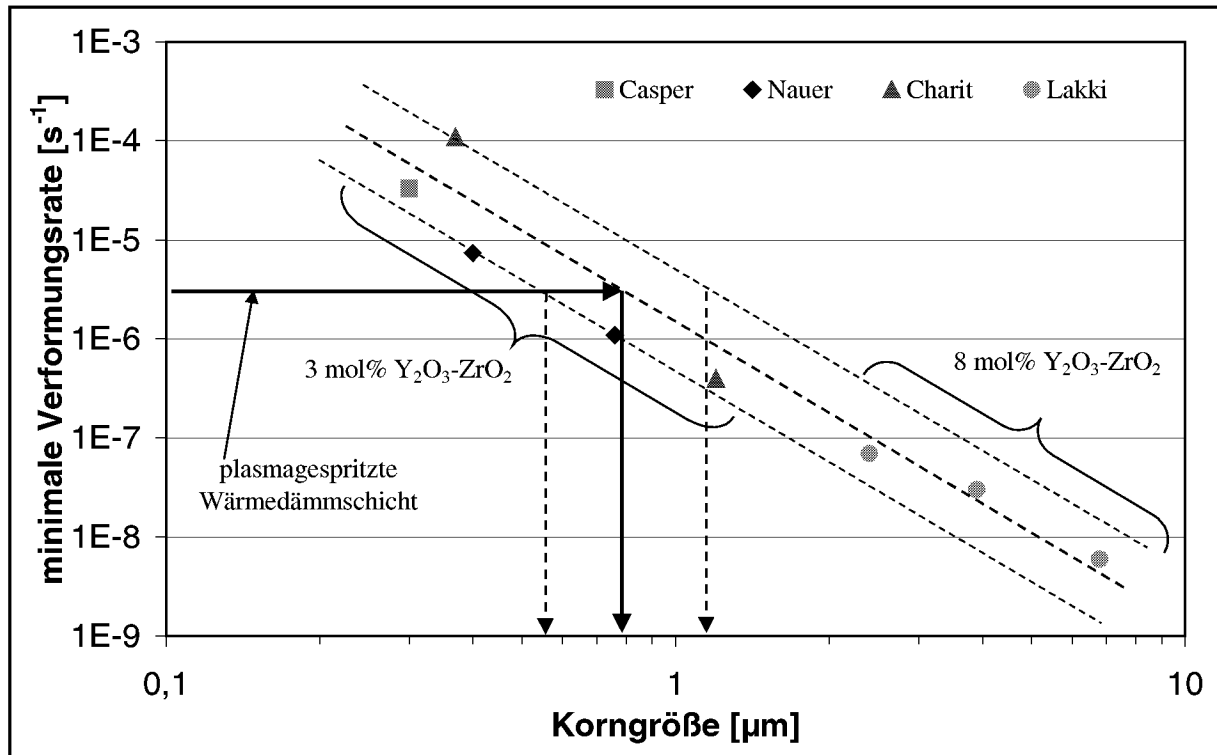


Abbildung 129: Minimale Verformungsrate dicht gesinterter Zirkonoxidkeramiken über der Korngröße bei 1200°C und 75 MPa Spannung mit der minimalen Verformungsrate einer plasmagespritzten Wärmedämmschicht; /12/, /73/, /76/, und /78/

Die minimale Dehnrates einer plasmagespritzten Wärmedämmschicht von $3,2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ist in diese Darstellung eingetragen. Die minimale Dehnrates bei dieser Temperatur und Spannung wurde mit einer Aktivierungsenergie von 600 kJ/mol und dem in dieser Arbeit ermittelten Spannungsexponent von 3,2 nach Gleichung 15 aus der in den Verformungsuntersuchungen bestimmten minimalen Stauchrate errechnet. Diese Auswertung ergibt, dass das stationäre Verformungsverhalten einer plasmagespritzten Wärmedämmschicht eine minimale Stauchrate aufweist, die in der gleichen Größenordnung liegt wie die minimalen Dehnrates von dicht gesinterter Zirkonoxidkeramik mit Korngrößen von etwa 0,8 µm (bei einer Streubreite von 0,5 bis 1,2 µm). Unter der Annahme, dass die Korngröße als ein die stationäre Verformung bestimmendes Gefügemerkmal auch bei plasmagespritzten Wärmedämmschichten herangezogen werden kann, ist das Gefüge einer bei 1150°C im Druckkriechversuch geprüften

Wärmedämmschicht untersucht worden. In Abbildung 130 ist eine Aufnahme aus dem Rasterelektronen-Mikroskop der kolumnaren Struktur im Inneren der Fladen als Bruchfläche dargestellt.

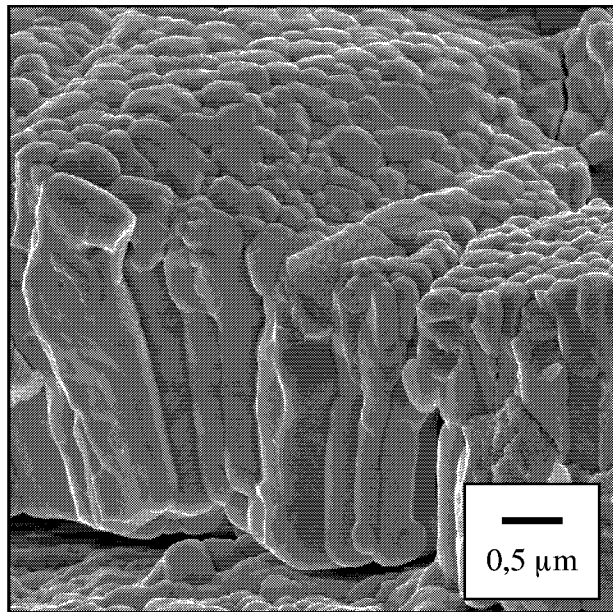


Abbildung 130: Kolumnare Struktur im Inneren der Spritzfladen; REM, (In Lens-Detektor) Sekundärelektronen

Da sich im Inneren der Fladen Kolumnen mit einem Durchmesser von etwa $0,5\ \mu\text{m}$ befinden, scheint eine Korrelation der minimalen Verformungsrate von plasmagespritzten Wärmedämmschichten mit dem stationären Verformungsverhalten dicht gesinterter Zirkonoxidkeramiken möglich. Diese Feststellung unterstützt die zuvor getroffene Annahme, dass die stationäre Verformung im Inneren der Fladen abläuft.

Die hier formulierten Vorstellungen werden durch einige weitere Versuchsergebnisse unterstützt. Die Wärmedämmschicht zeigt unter der Belastung eine Zunahme der Steifigkeit (siehe Abbildung 98). Diese Beobachtung entspricht einer Zunahme des Verformungswiderstands durch die Vergrößerung der Kontaktfläche bei der Stauchung. Die mit zunehmender Verformung steigenden Elastizitätsmoduln sind ebenfalls auf die Zunahme der Kontaktfläche zurückzuführen.

Auf eine Zunahme der Kontaktfläche senkrecht zur Belastungsrichtung durch die Stauchung weisen die Gefügeuntersuchungen der Wärmedämmschicht im Ausgangszustand und nach den Druckkriechversuchen hin. Während in der Schicht im ungeprüften Zustand neben Rissen parallel zur Belastungsrichtung auch Risse senkrecht zur Belastungsrichtung vorhanden sind, herrschen in verformten Proben parallel zur Belastungsrichtung liegende Risse vor und nur wenige Risse verlaufen senkrecht.

Im primären Verformungsbereich wird in der Wärmedämmschicht eine schnelle Änderung der Verformungsrate über der Zeit deutlich. Die Änderung geht schneller voran als in vorausgelagerten Wärmedämmschichten und besonders in dicht gesinterten Zirkonoxidkeramiken. Während der Zeitexponent als Ausdruck der Geschwindigkeit der Änderung der

Verformungsrate für dicht gesintertes 3 mol% (5,5 Gew.%) $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ bei 1200°C etwa 0,2 beträgt [76], werden für die plasmagespritzte Wärmedämmschicht ohne Vorauslagerung mit steigender Temperatur von 0,8 auf 0,6 sinkende Werte ermittelt. Die für die über 100 und 1000 Stunden vorausgelagerten Schichten bestimmten Zeitexponenten sind bei 1050°C mit 0,66 und 0,62 niedriger als der Exponent der bei gleicher Temperatur geprüften nicht vorausgelagerten Wärmedämmschicht von 0,73. Die längere Vorauslagerung führt zu sinkenden Zeitexponenten. Die Überlagerung der primären Verformung in den Fladen, die als in ihrem Verformungsverhalten ähnlich den dicht gesinterten Keramiken angenommen wird und der durch die Zunahme der Kontaktfläche zunehmende Verformungswiderstand führt zu einer stärkeren Veränderung der Verformungsrate über der Zeit, das heißt zu größeren Zeitexponenten. Die bei hohen Temperaturen steigenden Zeitexponenten entsprechen hierbei der in den unter hohen Spannungen stehenden Bereichen der Fladen schnell ablaufenden lokalen Verformungen. Die Beobachtung der kleineren Zeitexponenten der primären Verformung der vorausgelagerten Schichten im Vergleich zu nicht vorausgelagerten Schichten zeigt, dass deren Potenzial eines zunehmenden Verformungswiderstandes durch die Versinterung und die damit einhergehende schon vor Versuchsbeginn erhöhte Kontaktfläche beeinflusst wird. In Abbildung 131 wird anhand der Stauchrate über der Zeit beziehungsweise der Stauchung schematisch der Einfluss der Vorauslagerung auf den Anfangszustand und die Entwicklung der Stauchrate im primären Verformungsbereich dargestellt.

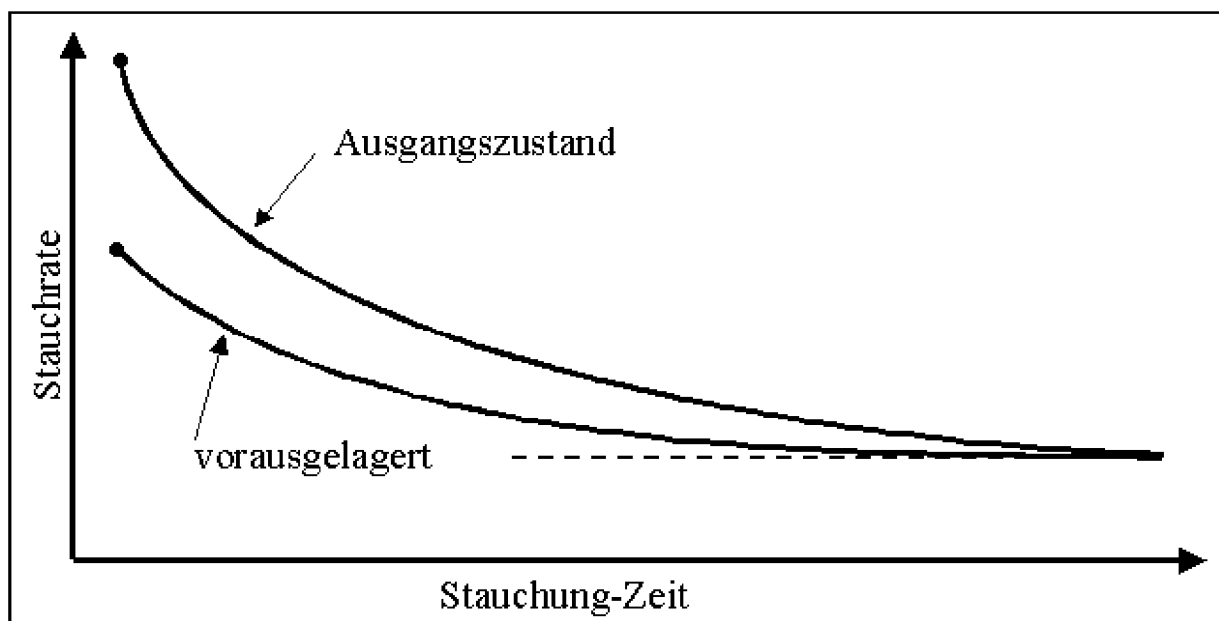


Abbildung 131: Schematische Darstellung des Einflusses einer Vorauslagerung auf die Entwicklung der Verformungsrate

Die durchgeführten Untersuchungen des Schädigungs- und Verformungsverhaltens belegen die Notwendigkeit von TMF-Versuchen zur Beschreibung des Verhaltens einer Komponente mit Wärmedämmschichtsystem für moderne Gasturbinen. Die unterschiedlichen Verformungseigenschaften bei hohen und niedrigen Temperaturen beeinflussen das Schädigungsverhalten von allen beteiligten Komponenten des Beschichtungssystems. Es konnte gezeigt

werden, dass nicht nur die Verformungseigenschaften des Grundwerkstoffs und der metallischen Korrosionsschutzschicht bei den unterschiedlichen Temperaturen zum Verhalten des Schichtsystems unter TMF-Belastung beitragen. Auch die keramische Wärmedämmschicht zeigt bei hohen Temperaturen ein anderes Verformungsverhalten als bei niedrigen Temperaturen. Diese Eigenschaften führen zu einer Entwicklung der Belastungssituation und zu einer für die TMF-Belastung spezifischen Schädigung.

7 Zusammenfassung

Der Einsatz von Gasturbinen in der Stromerzeugung hat in den letzten Jahrzehnten stark an Bedeutung gewonnen. Um Emissionen zu verringern und Ressourcen an Energieträgern zu schonen, muss der Wirkungsgrad heutiger stationärer Gasturbinen erhöht werden. Dies kann vor allem durch eine höhere Gasturbineneintrittstemperatur und durch die Verringerung des Bedarfs an Kühlluft erreicht werden. Ein großes Potenzial zur Erhöhung des Wirkungsgrads unter gleichzeitiger Begrenzung der Temperaturen in den metallischen Komponenten der Schaufeln wird vom Einsatz der Wärmedämmschichten erwartet. Zur Nutzung der Möglichkeiten der Wärmedämmschichten in einem integrierten Design ist eine systematische Kenntnis der Schädigung und der werkstoffspezifischen Einflussgrößen notwendig.

In der vorliegenden Arbeit wurde das Schädigungsverhalten eines plasmagespritzten Wärmedämmschichtsystems aus atmosphärisch plasmagespritztem 8% yttriumstabilisiertem Zirkonoxid mit einer NiCoCrAlY-Korrosionsschutzschicht (Rest Ni, 21,1% Co, 17,1% Cr, 12,6% Al, 0,61% Y, 0,4% Hf) als Haftvermittlerschicht auf dem einkristallinen Turbinenschaufelwerkstoff CMSX-4 und dem polykristallinen Werkstoff IN 792 CC unter TMF-Belastungen untersucht.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse zeigen signifikante Unterschiede des Schädigungsverhaltens der beschichteten Werkstoffe zwischen TMF-Belastung und isothermer LCF-Belastung an den Randtemperaturen des TMF-Versuchs bei 450 und 950°C. Die Verformungseigenschaften der beteiligten Komponenten des Wärmedämmschichtsystems bei den unterschiedlichen Temperaturen führen bei TMF-Belastung zu einem grundlegend anderen Schädigungsverhalten und niedrigeren Ermüdungslebensdauern.

Die Untersuchung der Schädigung der Wärmedämmschicht belegt die Notwendigkeit der TMF-Versuche für eine Beschreibung des Verhaltens des Werkstoffsystems. Erst die TMF-Belastung der Wärmedämmschicht führt durch die Überlagerung der mechanischen Dehnungen mit thermischen Zwangsdehnungen zu großflächigen Abplatzungen, während unter LCF-Belastung kein Versagen der Wärmedämmschicht innerhalb der Lebensdauer des Schichtsystems festgestellt wurde. Durch die Schallemissionsanalyse der Schädigung unter TMF-Belastung wurde die Bedeutung der Temperaturzyklisierung bei einem Auftreten der Signale in der Abkühlphase deutlich, die mit den Finite-Elemente-Berechnungen der Spannungen in der Wärmedämmschicht nachvollzogen werden konnten.

Für die Beurteilung der Schädigung in der Wärmedämmschicht sind mit der Durchführung von Untersuchungen des zeitabhängigen Verformungsverhaltens und der Bestimmung des Elastizitätsmoduls erstmals auf einem weiten Belastungs- und Temperaturbereich basierende Daten an betriebsnahen separierten Schichten zur Verfügung gestellt worden. Das zeitabhängige Verformungsverhalten der Wärmedämmschicht wurde in empirischen Gleichungen beschrieben. Zusammen mit Untersuchungen des Elastizitätsmoduls der Wärmedämmschicht und der Spannungsrelaxation wurde daraus ein Verständnis der Verformung von plasmagespritzten Wärmedämmschichten entwickelt, das die Verformung unter Druckspannung als

Veränderung der Defektstruktur der Wärmedämmschicht interpretiert und einen Beitrag zum Verständnis des Werkstoffverhaltens der plasmagespritzten Wärmedämmschicht liefert.

Weitere, an aus dünnen Beschichtungen hergestellten, separierten Korrosionsschutzschichten sowie an aus dicken Schichten hergestellten Vollproben durchgeführte Untersuchungen des Kriechverhaltens bis 950°C unter Druckbelastungen ergaben einen starken Einfluss des Gefüges auf das Verformungsverhalten der Korrosionsschutzschicht.

8 Anhang

8.1 Tabellen

Temperatur [°C]	Gesamtdehnungsschwingbreite [%]	Bruchzyklenzahl
unbeschichtet:		
450	0,99	3960
450	1,24	2500
450	1,27	1327
950	0,50	>73600
950	0,58	8805
950	0,70	13420
950	0,74	3965
950	0,97	1890
mit Korrosionsschutzschicht:		
450	0,82	6118
450	0,99	4321
450	1,23	460
450	1,24	854
950	0,58	31846
950	0,70	6068
950	0,77	5067
950	0,98	2460
mit Wärmedämmschichtsystem:		
950	0,70	>117467
950	0,96	64664
950	1,21	3613

Tabelle A1: Übersicht der LCF-Versuche an Proben aus CMSX-4

Temperatur [°C]	Gesamtdehnungs- schwingbreite [%]	plastische Dehnungs- schwingbreite [%]	Bruchzyklenzahl
unbeschichtet:			
450	0,49	0,01	16816
450	0,69	0,02	4258
450	0,99	0,11	474
950	0,30	0,06	3034
950	0,50	0,23	330
950	0,70	0,35	166
950	1,00	0,60	36
mit Korrosionsschutzschicht:			
450	0,50	0,01	12593
450	0,70	0,03	1652
950	0,30	0,09	3065
950	0,50	0,23	718
950	0,70	0,39	218
950	1,00	0,63	104
mit Wärmedämmschicht:			
950	0,67	0,05	582

Tabelle A2: Übersicht der LCF-Versuche an Proben aus IN 792 CC

Gesamtdehnungs- schwingbreite [%]	mechanische Dehnungs- schwingbreite 450°C / 950°C [%]	Dehnrate [s ⁻¹]	Bruchzyklenzahl
0	1,18	$4,91 \cdot 10^{-5}$	169
0	1,19	$4,95 \cdot 10^{-5}$	65
0	1,35	$5,60 \cdot 10^{-5}$	62
0,3	0,78	$3,23 \cdot 10^{-5}$	794
0,3	0,81	$3,34 \cdot 10^{-5}$	564
0,3	0,84	$3,47 \cdot 10^{-5}$	303
voroxidiert (500 Stunden bei 1050°C):			
0,3	0,75	$3,13 \cdot 10^{-5}$	196
vor dem Versagen unterbrochen:			Endzyklenzahl
0	1,21	$5,00 \cdot 10^{-5}$	11
0	1,06	$4,41 \cdot 10^{-5}$	50
0	1,10	$4,56 \cdot 10^{-5}$	50
0	1,15	$4,77 \cdot 10^{-5}$	100

Tabelle A3: Übersicht der TMF-Versuche an Proben aus CMSX-4

Gesamtdehnungs- schwingbreite [%]	mechanische Dehnungsschwingbreite [%]	Dehnrate [s ⁻¹]	Bruchzyklenzahl
0	1,0	$4,17 \cdot 10^{-5}$	132
0,2	0,8	$3,33 \cdot 10^{-5}$	160

Tabelle A4: Übersicht der TMF-Versuche an Proben aus IN 792 CC

Werkstoff	Temperatur [°C]	E [GPa]	ν
Grundwerkstoff /21/	20	135	0,353
	700	109	0,382
	1000	87	0,395
Korrosionsschutzschicht /45/	20	152	0,322
	700	129	0,342
	1000	74	0,351
Wärmedämmschicht /65/	-	35	0,2

Tabelle A5: Elastische Materialdaten für den Schichtverbund

Werkstoff	Temperatur [°C]	A [MPa ⁿ ·s ^{-s-1}]	n	s
Grundwerkstoff nach /27/	600	$1,0 \cdot 10^{-61}$	16,0	0
	800	$2,9 \cdot 10^{-38}$	11,1	0
	950	$9,96 \cdot 10^{-21}$	5,7	-0,5
Korrosionsschutzschicht	600	$1,0 \cdot 10^{-61}$	5,0	-0,5
	700	$3,78 \cdot 10^{-14}$	4,4	-0,5
	850	$3,86 \cdot 10^{-10}$	3,6	-0,5
	950	$3,88 \cdot 10^{-8}$	3,14	-0,5
Wärmedämmschicht nach /53/	700	$1,0 \cdot 10^{-6}$	0,48	-0,82
	900	$9,88 \cdot 10^{-6}$	0,48	-0,82
	1000	$2,76 \cdot 10^{-5}$	0,48	-0,82

Tabelle A6: Kriechdaten für den Schichtverbund

Werkstoff	Temperatur [°C]	α [K ⁻¹]
Grundwerkstoff /21/	20	$1,12 \cdot 10^{-5}$
	300	$1,30 \cdot 10^{-5}$
	600	$1,56 \cdot 10^{-5}$
	950	$2,32 \cdot 10^{-5}$
Korrosionsschutzschicht /21/	20	$1,20 \cdot 10^{-5}$
	300	$1,47 \cdot 10^{-5}$
	600	$1,92 \cdot 10^{-5}$
	1000	$2,92 \cdot 10^{-5}$
Wärmedämmschicht /21/	20	$1,0 \cdot 10^{-5}$
	1000	$1,22 \cdot 10^{-5}$

Tabelle A7: Thermische Ausdehnungsdaten für den Schichtverbund

Temperatur [°C]	Prüfspannung [MPa]	Gesamtstauchung [%]	Zeit [h]
20	80	0,44	87,9
850	80	0,61	143,3
950	40	0,39	81,1
	80	0,96	97,7
	120	1,22	89,4
1050	40	1,48	322,6
	80	1,51	52,7
	120	2,10	22
1150	40	3,11	53,3
	80	3,17	6,7
vorausgelagert für 100 Stunden bei 1050°C			
1050	80	1,83	118,7
vorausgelagert für 1000 Stunden bei 1050°C			
1050	80	1,94	136

Tabelle A8: Übersicht über die Druckkriechversuche an separierten plasmagespritzten Wärmedämmschichten

Temperatur [°C]	Gesamtstauchung [%]	Prüfspannung [MPa]	Zeit [h]
nach Druckkriechversuch:			
20	0,44	80	0,2
1050	2,10	120	30,2
1150	4,17	80	9,5
bei vorgegebener Dehnung:		Max. Spannung [MPa]	
20	0,5	81	3,3
950	0,5	83	6,8
950	0,5	101	2,5
1000	0,5	79	1,2

Tabelle A9: Übersicht über die Relaxationsversuche an separierten plasmagespritzten Wärmedämmschichten

9 Literaturverzeichnis

- 1 Oechsner, M.: Ein Beitrag zur Lebensdauervorhersage von keramischen Wärmedämmschichten; Fortschr. Ber.; VDI Reihe 18; Nr. 263; 2000
- 2 Peters, M.; Schulz, U.; Fritscher, K.; Kaysser, W.A.: Elektronenstrahlaufgedampfte Wärmedämmschichtsysteme für höchstbelastete Turbinenschaufeln; Werkstoffwoche '96, Symposium 3: Werkstoffe für die Energietechnik, Hrsg: Grünling, H.W.; 1996
- 3 DeMasi, J.T.; Sheffler, K.D.; Oritz, M.: Thermal barrier coating live Prediction Development, Phase I, Final Report; NASA Contractor Report 182230; 1989
- 4 Miller, R.A.: Oxidation-based model for thermal barrier coating life; J. Amer. Ceram. Soc.; Vol. 767; 1984; 517-521
- 5 Czech, N.: Einsatz von Wärmedämmschichten in stationären Gasturbinen; CFI-Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft; 2000; Vol. 77 (9); 18-21
- 6 Hering, E.; Martin, R.; Stohrer, M.: Physik für Ingenieure; VDI Verlag; Düsseldorf; 1992
- 7 Gottstein, G.: Physikalische Grundlagen der Materialkunde; Springer Verlag; 1998
- 8 Bleck, W.; et al.: Praktikum Werkstoffprüfung; Institut für Eisenhüttenkunde der RWTH Aachen, 1996
- 9 Schubert, F.: Werkstoffkundliche Gesichtspunkte bei der Auslegung kriechbeanspruchter Hochtemperaturkomponenten moderner Energieerzeugungsanlagen; Habilitation; RWTH Aachen; 1990
- 10 Veys, J.M.; Mevrel, R.: Influence of Protective Coatings on the Mechanical Properties of CMSX-2 and Cotac 784; Materials Science and Engineering; 1987; Vol.88; 253-260
- 11 Hebsur, M.G.; Miner, R.V.: High Temperature Tensile and Creep Behaviour of Low Pressure Plasma-sprayed Ni-Co-Cr-Al-Y Coating Alloy; Materials Science and Engineering; 1986; Vol. 83; 239-245
- 12 Nauer, M.; Carry, C.: Creep parameters of yttria doped zirconia materials and superplastic deformation mechanisms; Scr. metall.; 1990; Vol. 24; 1459-63
- 13 Wakai, F.; Sakaguchi, S.; Matsuno, Y.: Superplasticity of Yttria-Stabilized Tetragonal ZrO₂ Polycrystals; Advanced ceramic materials; 1986; Vol. 1 (3); 259-263
- 14 Nieh, T.G.; Wadsworth, J.: Superplastic behaviour of a fine-grained, yttria-stabilized, tetragonal zirconia polycrystal (Y-TZP); Acta metall. mater.; 1990; Vol. 38 (6); 1121-1133
- 15 Mukherjee, A.K.: Superplasticity in Metals, Ceramics and Intermetallics; Plastic Deformation and Fracture of Materials, Hrsg.: Mughrabi; 1993; 407-460
- 16 Padmanabhan, K.A.; Davies, G.J.: Superplasticity; Springer-Verlag; 1980
- 17 Erritt, U.: Entwicklung und Validierung von Simulationsmodellen zur Optimierung der Prozeßführung bei der Herstellung plasmagespritzter Wärmedämmschicht; Dissertation; RWTH Aachen; 1999

-
- 18 Rostek, K.E.: Das Verhalten von Wärmedämmschichtsystemen bei thermischer Behandlung und Kriechbeanspruchung; Dissertation; Universität Karlsruhe; 2000
 - 19 Gudmundsson, B.; Jacobson, B.E.: Structure Formation and Interdiffusion in Vacuum Plasma Sprayed CoNiCrAlY Coatings on IN738LC; Materials Science and Engineering; 1988; Vol. 100; 207-217
 - 20 Harding, J.H.; Mulheran, P.A.; Cirolini, S.; Marchese, M.; Jacucci, G.: Modeling the Deposition Process of Thermal Barrier Coatings; Journal of Thermal Spray Technology; 1995; Vol. 4 (1); 34-40
 - 21 Institutsinterne Datenbasis
 - 22 Datenbasis; Cost 501-II, WP1; 1991
 - 23 Wood, M.I.: The Mechanical Properties of Coatings and Coated Systems; Materials Science and Engineering; 1989; Vol. A121; 633-643
 - 24 Alaya, M.; Oberacker, R.; Hoffmann, M.J.; Krebs, R.; Koch, R.; Wittig, S.: Thermo-physikalische Eigenschaften von CeO₂- und Y₂O₃ stabilisierten ZrO₂ Wärmedämmschichtsystemen und ihre Auswirkungen auf das thermozyklische Verhalten und den Strahlungsübergang; Werkstoffwoche '96, Symposium 3: Werkstoffe für die Energietechnik, Hrsg: Grünling, H.W.; 1996
 - 25 Goldschmidt, D.: Einkristalline Gasturbinenschaufeln aus Nickelbasis-Legierungen Teil I: Herstellung und Mikrogefüge; Mat.-wiss. u. Werkstofftech.; 1994; Vol. 25; 311-320
 - 26 Danciu, D.; Klabbers, J.; Penkalla, H.J.: Investigation and comparison of the microstructure of the nickel-base-superalloys CMSX-4 and CM 186 SC; 7th Liège Conference: Materials for Advanced Power Engineering; Liège; Belgien; 2002
 - 27 Fleury, G.: Anisotrope Stoffgesetze für das viskoplastische Verhalten der einkristallinen Superlegierung CMSX-4; Dissertation; RWTH Aachen; 1997
 - 28 Frank, D.: Bestimmung des Verformungs- und Versagensverhaltens von stengelkristallinen Gasturbinenschaufeln aus IN 792 DS; Dissertation; RWTH Aachen; 1996
 - 29 Goldschmidt, D.: Einkristalline Gasturbinenschaufeln aus Nickelbasis-Legierungen Teil II: Wärmebehandlung und Eigenschaften; Mat.-wiss. u. Werkstofftech.; 1994; Vol. 25; 373-382
 - 30 Harris, K.; Erickson, G.L.; Sikkenga, S.L.; Brentall, W.D.; Aurrecoechea, J.M.; Kubarych, K.G.: Development of the rhenium containing superalloys CMSX-4 & CM 186 LC for single crystal blade and directionally solidified vane applications in advanced turbine engines; Superalloys 1992; Ed: Antolovich, S.D., et al.; The Minerals, Metals & Materials Society, 1992
 - 31 Neves, S.; Penkalla, H.J.; Schubert, F.; Majerus, P.: The Temperature Dependence of Deformation Mechanisms in Advanced Superalloys; Materialsweek 2000; 2000
 - 32 Heckmann, S.: Eigenschaften von Schichtverbundsystemen unter isothermer LCF- und TMF-Belastung; Diplomarbeit; RWTH Aachen; 1999

- 33 Wege, R.; Wortmann, J.: Eigenschaften einkristalliner Turbinenschaufelwerkstoffe; Mat.-wiss. u. Werkstofftech.; 1989; Vol. 20; 207-216
- 34 Sengupta, A.; Putatunda, S.K.; Bartosiewicz, L.; Hangas, J.; Nailos, P.J.; Peputapeck, M.; Alberts, F.E.: Tensile Behavior of a New Single Crystal Nickel-Based Superalloy (CMSX-4) at Room and Elevated Temperatures; Journal of Materials Engineering and Performance; 1994; Vol. 3 (5); 664-672
- 35 Pope, D.P.; Ezz, S.S.: Mechanical properties of Ni₃Al and nickel-base alloys with high volume fraction of γ' ; International Metals Reviews; 1984; Vol. 29 (3); 136-167
- 36 Schubert, F.; Fleury, G.; Steinhaus, T.: Modelling of the mechanical behaviour of the single-crystal alloy CMSX-4 during thermomechanical loading; 2000; Modeling Simul. Mater. Sci. Eng.; Vol. 8; 947-957
- 37 Donner, A.: Gerichtete Erstarrung - ein bauteilgerechtes Herstellungsverfahren für Turbinenschaufeln; Metall; 1988; Vol. 42. (2), 128-132
- 38 Saß, V.; Glatzel, U.; Feller-Kniepmeier, M.: Orientierungsabhängigkeit der Verformungsmechanismen in der einkristallinen Nickel-Basis Superlegierung CMSX-4; Hochtemperaturwerkstoffe-Charakterisierung-Modellierung-Mechanische Eigenschaften; Kolloquium, 1996, Berlin
- 39 Schneider, W.; Hammer, J.; Mughrabi, H.: Creep deformation and rupture behaviour of the monocrystalline superalloy CMSX-4 - a comparison with the alloy SRR 99; Superalloys 1992; Hrsg: Antolovich, S.D., et al.; The Minerals, Metals & Materials Society, 1992
- 40 Kowalewski, R.: Thermomechanische Ermüdung einer beschichteten, stengelkristallinen Nickelbasis-Superlegierung; Fortschr. Ber.; VDI Reihe 18; Nr. 212; 1997
- 41 Anton, R.: Untersuchungen zu den Versagensmechanismen von Wärmedämmschicht-Systemen im Temperaturbereich von 900°C bis 1050°C bei zyklischer Temperaturbelastung; Dissertation; 2002; RWTH Aachen
- 42 Gayda, J.; Gabb, T.B.; Miner, R.V.: Low cycle fatigue behaviour of a plasma-sprayed coating material; Int J Fatigue; 1986; Vol. 8 (4); 217-223
- 43 Wood, M.I.: Mechanical interactions between coatings and superalloys under conditions of fatigue; Surface and Coatings Technology; 1989; Vol. 39-40; 29-42
- 44 Itoh, Y.; Saitoh, M.; Ishiwata, Y.: Influence of high-temperature protective coatings on the mechanical properties of nickel-based superalloys; Journal of Materials Science; 1999; Vol. 346; 3957-3966
- 45 Institutsinterne Daten aus Messung an der Universität Erlangen-Nürnberg
- 46 Hermann, W.: Elastizität und Anelastizität technisch wichtiger Hochtemperaturlegierungen; Dissertation; Universität Erlangen-Nürnberg; 1995
- 47 Smith, R.W.: Mechanical properties of a low-pressure-plasma-applied Co-Cr-Al-Y coating; Thin Solid Films; 1981; Vol. 84; 59-72
- 48 Lowrie, R.; Boone, D.H.: Composite Coating of CoCrAlY plus Platinum; 1977; Thin Solid Films; Vol. 45; 491-498

-
- 49 Kirchner, H.: Mechanisches Verhalten des Schutzschicht-Grundwerkstoff-Verbundes von Gasturbinenschaufeln unter zyklischer Beanspruchung; Dissertation, TU Darmstadt; 1995
- 50 Brindley, W.J.; Whittenberger, J.D.: Stress relaxation of low pressure plasma-sprayed NiCrAlY alloys; Materials Science and Engineering; 1993; Vol. A163; 33-41
- 51 Mannsmann, W.: Keramische Wärmedämmschichtsysteme: Eigenschaften und Verhalten unter mechanischer, thermischer und thermomechanischer Beanspruchung; Dissertation; Universität Karlsruhe; 1995
- 52 Szücs, F.: Thermomechanische Analyse und Modellierung plasmagespritzter und EB-PVD aufgedampfter Wärmedämmschicht-Systeme für Gasturbinen; Fortschr. Ber.; VDI Reihe 5; Nr. 518; 1998
- 53 Thurn, G.: Hochtemperatureigenschaften und Schädigungsverhalten plasmagespritzter ZrO₂-Wärmebarrieren; Dissertation; Universität Stuttgart; 1997
- 54 Steinbrech, R.W.: in HGF-Abschlußbericht: Innovative Werkstoffsysteme zur Wirkungsgradsteigerung von stationären Gasturbinen und Flugtriebwerken, Teil 1; 2002;
- 55 McPherson, R.: A review of microstructure and properties of plasma sprayed ceramic coatings; Surface and Coating Technology; 1989; Vol 39-40; 173-181
- 56 Izquierdo, P.: Untersuchungen zur Verstärkung von plasmagespritzten Wärmedämmschichten durch die Einstellung einer geeigneten Gefügestruktur; Dissertation; RWTH Aachen; 1997
- 57 Lelait, L.; Alperine, S.; Diot, C.; Mévrel, M.: Thermal Barrier Coatings: Microstructural Investigation after Annealing; Materials Science and Engineering; 1989; Vol. A121; 475-482
- 58 Zhu, D.; Miller, R.A.: Thermal Conductivity and Elastic Modulus Evolution of Thermal Barrier Coatings under High Heat Flux Conditions; Journal of Thermal Spray Technology; 2000; Vol. 9 (2); 175-180
- 59 Thompson, J.A.; Ji, W.; Klocker, T. Clyne, T.W.: Sintering of the top coat in thermal spray TBC systems under service conditions; Superalloys 2000; 2000; Hrsg.: Pollock, et al.
- 60 Fredin, C.: Versagen von Plasmaspritzschichten aus Y₂O₃-stabilisiertem ZrO₂ zur Wärmedämmung im Motor unter Thermoschockbeanspruchung; Tech.wiss. Ber. MPA Stuttgart ; 1993; Heft 93/03
- 61 Tietz, H.-D.: Technische Keramik: Aufbau, Eigenschaften, Herstellung, Bearbeitung, Prüfung; 1994
- 62 Kingery, W.D.; Bowen, H.K.; Uhlmann, D.R.; Introduction to Ceramics; 1976
- 63 Basu, D.; Funke, C.; Steinbrech, R.W.: Effect of heat treatment on elastic properties of separated thermal barrier coatings; J. Mater. Res.; 1999; Vol. 14 (12); 4643-4650
- 64 Pajares, A.; Wie, L.; Lawn, B.R.; Padture, N.P.; Berndt, C.C.: Mechanical characterization of plasma sprayed ceramic coatings on metal substrates by contact testing; Materials Science and Engineering; 1996; Vol. 208; 158-165

- 65 Singh, J.P.; Sutaria, M.; Ferber, M.: Use of indentation technique to measure elastic modulus of plasma-sprayed zirconia thermal barrier coating; Ceramic engineering & science proceedings; 1997; Vol. 18 (4); 191-200
- 66 Wesling, K.F.; Socie, D.F.: Fatigue of Thick Thermal Barrier Coatings; J. Am. Ceram. Soc.; 1994; Vol. 77 (7); 1863-1868
- 67 Duan, K.; Funke, C.; Steinbrech, R.W.: Elastic/Plastic Properties of Thermal Barrier Coatings; Euromat 97; 1997; Vol. 3; 381-384
- 68 Cruse, T.A.; Johnsen, B.P.; Nagy, A.: Mechanical Properties Testing and Results for Thermal Barrier Coatings; Journal of Thermal Spray Technology; 1997; Vol. 6 (1); 57-66
- 69 Eaton, H.E.; Novak, R.C.: Sintering studies of plasma-sprayed zirconia; Surface and Coatings Technology; 1987; Vol. 32; 227-236
- 70 Steinbrech, R.W.: Interner Bericht 2002
- 71 Blandin, G.; Brünings, S.E., Steinbrech, R.W.; Singheiser, L.: Curvature Behaviour of Multilayer Specimens of Thermal Barrier Systems; Materials Science Forum; 2000; Vols. 347-349; 574-579
- 72 Beghini, M.; Bertini, L.; Frendo, F.; Giorni, E.: Determination of thermal sprayed coatings elastic modulus using four point bending test; in: Surface Treatment III: Computer Methods & Experimental Measurements; 1997; Hrsg.: Aliabadi, M.H.; Brebbia, C.A.
- 73 Lakki, A.; Herzog, R.; Weller, M.; Schubert, H.; Reetz, C.; Görke, O.; Kilo, M.; Borchardt, G.: Mechanical loss, creep, diffusion and ionic conductivity of ZrO_2 -8mol% Y_2O_3 polycrystals; Journal of the European Ceramic Society; 2000; Vol. 20; 285-296
- 74 Firestone, R.F.; Logan, W.R.; Adams, J.W.; Bill, R.C.Jr.: Creep of Plasma-Sprayed- ZrO_2 Thermal-Barrier Coatings; Ceramic engineering & science proceedings Vol. 3; 1982; Westerville, Ohio, USA;
- 75 Zhu, D.; Miller, R.A.: Determination of Creep Behaviour of Thermal Barrier Coatings Under Laser Imposed Temperature and Stress Gradients; NASA Technical Memorandum 113169 (ARL-TR-1565); 1997(s.auch: J. Mater. Res.; 1999; Vol. 14 (1); S. 146-161)
- 76 Caspers B.: Hochtemperaturverformung von Zirkonoxidkeramiken; Dissertation; Universität Stuttgart; 1992
- 77 Zhu, D.; Miller, R.A.: Sintering and creep behavior of plasma-sprayed zirconia- and hafnia-based thermal barrier coatings. Surface and Coatings Technology; 1998; Vol. 108-109; 114-120
- 78 Charit, I.; Chokshi, A.H.: Experimental evidence for diffusion creep in the superplastic 3 mol% yttria-stabilized tetragonal zirconia; Acta materialia; 2001; Vol. 49; 2239-2249
- 79 Steinbrech, R.W.: mündl. Mitteilung
- 80 Rejda, E.F.; Socie, D.F.; Beardsley, B.: Fatigue behavior of a plasma-sprayed 8% Y_2O_3 - ZrO_2 thermal barrier coating; Fatigue Fract. Engng Mater. Struct.; 1997; Vol. 20 (7); 1043-1050
- 81 Sebold, D.: mündliche Mitteilung

-
- 82 Vaßen, R.: mündliche Mitteilung
- 83 Zhu, D.; Miller, R.A.: Investigation of thermal fatigue behavior of thermal barrier coating systems; *Surface and Coatings Technology*; 1997; Vol. 94-95 (1-3); 94-101
- 84 Zhu, D.; Miller, R.A.: Investigation of thermal high cycle and low cycle fatigue mechanisms of thick thermal barrier coatings; *Materials Science and Engineering*; 1998; Vol. A245; 212-223
- 85 mündliche Mitteilung in WDS-AG
- 86 Tzimas, E.; Müllejjans, H.; Peters, S.D.; Bressers, J.; Stamm, W.: Failure of thermal barrier coating systems under cyclic thermomechanical loading; *Acta mater.*; 2000; Vol. 48; 4699-4707
- 87 Renusch, D., Echsler, H., Schütze, M.: Progress in Life Time Modeling of APS-TBC Part I: Residual, Thermal and Growth Stresses Including the Role of Thermal Fatigue; eingereicht bei: *Materials Science and Engineering*; 2002
- 88 Strangman, T.E.; Neumann, J.; Liu, A.: Thermal Barrier Coating Life Prediction Model Development, Final Report; NASA CR-179648; 1987
- 89 Hillery, R.V.; Pilsner, B.H.; McKnight, R.L.; Cook, T.S.; Hartle, M.S.: Thermal Barrier Coating Life Prediction Model Development, Final Report; NASA CR-180807; 1987
- 90 Bartlett, A.H.; Dal Maschio, R.: Failure Mechanisms of a Zirconia-8 wt% Yttria Thermal Barrier Coating; *J. Am Ceram. Soc.*; 1995; Vol. 78 (4); 1018-1024
- 91 Chang, G.C.; Phucharoen, W.; Miller, R.A.: Behavior of thermal barrier coatings for advanced gas turbine blades; *Surface and Coatings Technology*; 1987; Vol. 32; 13-28
- 92 Rabiei, A.; Evans, A.G.: Failure mechanisms associated with the thermally grown oxide in plasma-sprayed thermal barrier coatings; *Acta materialia*; 2000; Vol. 48; 3963-3976
- 93 Herzog, R.; Heckmann, S.; Steinbrech, R.W.; Sebold, D.; Quadakkers, W.J.; Schubert, F.; Singheiser, L.; Echsler, H.; Schütze, M.: Contribution to Life Prediction of Thermal Barrier Coatings: A Concept of Accumulated Damage; *Proceedings of Materials Week 2001*; 2001
- 94 Schmidt, U.: Das Kriechverformungs-, Zeitstand- und Versagensverhalten plasma-gespritzter Wärmedämmschichten; Dissertation; Universität Karlsruhe; 1998
- 95 Traxler, H.; Benes, E.; Röddhammer, P.; Knabl, W.: Acoustic emission of oxidation protective coating under mechanical and thermal load; 23rd European Conference on Acoustic Emission Testing; 1998; Wien, A; Hrsg.: Tscheliesing, P.
- 96 Kucuk, A.; Berndt, C.C.; Senturk, U.; Lima, R.S.: Influence of plasma spray parameters on mechanical properties of yttria stabilized zirconia coatings. II: Acoustic emission response; *Materials Science and Engineering*; 2000; Vol. 284; 41-50
- 97 Renusch, D., Echsler, H., Schütze, M.: Progress in Life Time Modeling of APS-TBC Part II: Critical Strains, Macro-cracking and Thermal Fatigue; eingereicht bei: *Materials Science and Engineering*; 2002

- 98 Baatz, M., Bast, U.; Löbel, G.; Steiner, D.; Rettig, U.: Thermoermüdung von Wärmedämmschichten - Modellierung und Lasermessung; Werkstoffwoche '96, Symposium 3: Werkstoffe für die Energietechnik, Hrsg: Grünling, H.W.; 1996
- 99 Voyer, V.; Gitzhofer, F.; Boulos, M.I.: Study of the Performance of TBC under Thermal Cycling Conditions using an Acoustic Emission Rig; Journal of Thermal Spray Technology; 1998; Vol. 7 (2); 181-190
- 100 Voyer, V.; Gitzhofer, F.; Boulos, M.I., Durham, S.: Thermally Induced Acoustic Emission in Thermal Barrier Coatings; Proceedings of the 8th National Thermal Spray Conference; 1995; Houston, TX, USA
- 101 Fu, L.; Khor, K.A.; Ng, H.W.; Teo, T.N.: Non-destructive evaluation of plasma sprayed functionally graded thermal barrier coatings; Surface and Coatings Technology; 2000; Vol. 130; 233-239
- 102 Andrews, D.J.; Taylor, J.A.T.: Quality Control of Thermal Barrier Coatings Using Acoustic Emission; Journal of Thermal Spray Technology; 2000; Vol. 9 (2); 181-190
- 103 Benkowski, G.: Induktionserwärmung; VEB Verlag Technik; 1980
- 104 Rainer, G.: Kerbwirkung an gekerbten und abgesetzten Flach- und Rundstäben; Dissertation; TH Darmstadt; 1978
- 105 Wahiduzzaman, S.; Morel, T.: Effect of translucence of Engineering Ceramics in Heat Transfer in Diesel Engines; ORNL/Sub/88; 1992
- 106 Linde, L.; Henderson, P.J.: TMF and LCF of plasma sprayed IN 738 LC; ?
- 107 Baufeld, B.; Tzimas, E.; Hähner, P.; Müllejans, H.; Peteves, S.D.; Moretto, P.: Phase-angle effect on damage mechanisms of thermal barrier coatings under thermomechanical fatigue; Scripta materialia; 2001; Vol. 45; 859-865
- 108 Rejda, E.F.; Socie, D.F.; Itoh, T.: Deformation behavior of plasma-sprayed thick thermal barrier coatings; Surface and Coatings Technology; 1999; Vol. 113; 218-226
- 109 Choi, S.R.; Zhu, D.; Miller, R.A.: Flexural and compressive strengths and room-temperature creep/relaxation properties of plasma-sprayed ZrO_2 -8 wt % Y_2O_3 ; Ceramic engineering & science proceedings; 1999; Vol. 20 (3); 365-372

Danksagung

Herrn Professor Dr. F. Schubert danke ich für die Möglichkeit, diese Arbeit zu erstellen sowie für die gute Unterstützung und die Übernahme des Hauptreferats.

Herrn Universitätsprofessor Dr. L. Singheiser danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. R. Herzog für die wissenschaftliche Begleitung der Arbeiten und die ausführlichen Diskussionen der theoretischen Fragestellungen.

Für die gute Zusammenarbeit und die Hilfsbereitschaft bei der experimentellen Durchführung der Versuche möchte ich stellvertretend für alle Kollegen in der „Neuen Halle“ Herrn B. Werner danken. Des Weiteren gilt mein Dank den Mitarbeitern der Metallographie für die tatkräftige Unterstützung bei den Gefügeuntersuchungen.

Für die kollegiale Zusammenarbeit möchte ich allen Kollegen, besonders aber Herrn Dr. J. Klabbers-Heimann und Herrn Dr. P. Majerus meinen Dank ausdrücken.

Nicht zuletzt danke ich meinen Eltern, besonders aber meiner Frau Stephanie für die Unterstützung und das Verständnis während der Anfertigung dieser Arbeit.

Forschungszentrum Jülich
in der Helmholtz-Gemeinschaft



Jül-4077
Juli 2003
ISSN 0944-2952